

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of :BENAZZI, Eric, et al

Serial No. :

Filed : 30 OCTOBER 2003

For : FLEXIBLE PROCESS FOR THE PRODUCTION OF OIL BASES AND  
MIDDLE DISTILLATES WITH A CONVERTING PRETREATMENT STAGE FOLLOWED  
BY A CATALYTIC DEWAXING STAGE

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

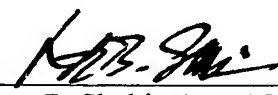
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),  
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
FRANCE	0213638	30 OCTOBER 2002

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is  
hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to  
facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Harry B. Shubin, Reg. No. 32,004  
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO  
& BRANIGAN, P.C.  
Arlington Courthouse Plaza I  
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400  
Arlington, Virginia 22201  
Telephone: (703) 243-6333  
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-2103

Date: 30 OCTOBER 2003





# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 08 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 3 W / 010901

REMISE DES PIÈCES DATE <b>30.10.02</b> LIEU <b>99</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>30 OCT. 2002</b> Vos références pour ce dossier (facultatif) CGB/MBG		Réservé à l'INPI NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 et 4 Avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
C nfirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b> Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCEDE FLEXIBLE DE PRODUCTION DE BASES HUILES ET DE DISTILLATS MOYENS AVEC UNE ETAPE DE PRETRAITEMENT CONVERTISSANT SUIVIE D'UN DEPARAFFINAGE CATALYTIQUE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège		1 et 4 Avenue de Bois Préau	
Rue			
Code postal et ville		92 852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 30.10.02 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT 0213658 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		CGB/MBG	
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b> Nom Prénom Cabinet ou Société N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Code postal et ville Pays N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b> Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'Inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b> Établissement immédiat ou établissement différé		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (N m t qualité du signataire) Alfred ELMALEH Directeur- Propriété Industrielle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

- 5 L'invention concerne un procédé, amélioré, de fabrication d'huiles de base de très haute qualité et de production simultanée de distillats moyens de haute qualité, à partir de charges issues de la distillation du brut ou provenant d'unités de transformation et de raffinage de ces dernières à l'exclusion des paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch. Le procédé selon l'invention comporte une étape de prétraitement convertissant de la charge et une étape de déparaffinage catalytique.
- 10 L'étape de prétraitement convertissant se déroule en présence d'un catalyseur contenant au moins un métal noble déposé sur un support acide qui est une silice-alumine particulière.
- Le déparaffinage catalytique se déroule en présence d'un catalyseur à base de zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON (théta-1, ISI-1, ZSM-22, KZ-2, NU-10), les zéolithes ZSM-48, ZBM-30, EU-2, EU-11, Ferrierite, EU-1 et EU-13, le catalyseur contenant
- 15 également au moins un élément hydro-déshydrogénant.

### **Art antérieur**

- 20 Les lubrifiants de haute qualité sont d'une importance primordiale pour le bon fonctionnement des machines modernes, des automobiles, et des camions.

- Ces lubrifiants sont le plus souvent obtenus par une succession d'étapes de raffinage permettant l'amélioration des propriétés d'une coupe pétrolière. En particulier un traitement des fractions pétrolières lourdes à fortes teneurs en paraffines linéaires ou peu ramifiées est nécessaire afin
- 25 d'obtenir des huiles de base de bonne qualité et ce avec les meilleurs rendements possibles, par une opération qui vise à éliminer les paraffines linéaires ou très peu branchées, des charges qui seront ensuite utilisées en tant qu'huiles de base.

- En effet, les paraffines de haut poids moléculaire qui sont linéaires ou très faiblement branchées et
- 30 qui sont présentes dans les huiles conduisent à des points d'écoulement hauts et donc à des phénomènes de figeage pour des utilisations à basse température. Afin de diminuer les valeurs des points d'écoulement, ces paraffines linéaires pas ou très peu branchées doivent être entièrement ou partiellement éliminées.

- 35 Un autre moyen est le traitement catalytique en présence ou en absence d'hydrogène et, compte tenu de leur sélectivité de forme, les zéolithes sont parmi les catalyseurs les plus utilisés.

Des catalyseurs à base de zéolithes telles que les ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 et ZSM-38 ont été décrits pour leur utilisation dans ces procédés.

Tous les catalyseurs utilisés actuellement en étape de prétraitement sont du type bifonctionnels associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces ( $150 \text{ à } 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les alumines phosphorées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les silice-alumines. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine, soit par une association d'au moins un métal du groupe VI tels que chrome, molybdène et tungstène et au moins un métal du groupe VIII.

L'équilibre entre les deux fonctions acide et hydrogénante est le paramètre fondamental qui régit l'activité et la sélectivité du catalyseur. Une fonction acide faible et une fonction hydrogénante forte donnent des catalyseurs peu actifs et sélectifs envers l'isomérisation alors qu'une fonction acide forte et une fonction hydrogénante faible donnent des catalyseurs très actifs et sélectifs envers le craquage. Une troisième possibilité est d'utiliser une fonction acide forte et une fonction hydrogénante forte afin d'obtenir un catalyseur très actif mais également très sélectif envers l'isomérisation. Il est donc possible, en choisissant judicieusement chacune des fonctions, d'ajuster le couple activité/sélectivité du catalyseur.

La demanderesse se propose donc, selon le procédé décrit dans l'invention, de produire conjointement des distillats moyens de très bonne qualité, des bases huiles de VI et de point d'écoulement au moins égaux à ceux obtenus avec un procédé d'hydroraffinage et/ou d'hydrocraquage.

## Description détaillée de l'invention

### Techniques de caractérisation

Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique « The Journal of American Society », 60, 309, (1938).

Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par volume mercure des supports et des catalyseurs, le volume mesuré par intrusion au porosimètre à mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar, utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact pour les supports silice-alumine amorphe de  $140^\circ$ . On définit le diamètre moyen mercure comme étant un diamètre tel que tous les pores de taille inférieure à ce diamètre constituent 50% du volume poreux ( $V_{Hg}$ ), dans un intervalle compris entre 36 Å et 1000 Å. Une des



raisons pour lesquelles il est préférable d'utiliser le support comme base pour définir la distribution poreuse tient dans le fait que l'angle de contact du mercure varie après imprégnation des métaux et ceci en fonction de la nature et de type de métaux. L'angle de mouillage a été pris égal à  $140^\circ$  en suivant les recommandations de l'ouvrage "Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, P 1050-5, écrits par Jean Charpin et Bernard Rasneur".

Afin d'obtenir une meilleure précision, la valeur du volume mercure en ml/g donnée dans le texte qui suit correspond à la valeur du volume mercure total en ml/g mesurée sur l'échantillon moins la valeur du volume mercure en ml/g mesurée sur le même échantillon pour une pression correspondant à 30 psi (environ 2 bars). On définit également le diamètre moyen mercure comme étant un diamètre tel que tous les pores de taille inférieure à ce diamètre constituent 50% du volume poreux total mercure.

Afin de mieux caractériser la distribution poreuse, on définit enfin les critères de distribution poreuse suivants en mercure: le volume V1 correspond au volume contenu dans les pores dont le diamètre est inférieur au diamètre moyen moins 30 Å. Le volume V2 correspond au volume contenu dans les pores de diamètre supérieur ou égal au diamètre moyen moins 30 Å et inférieur au diamètre moyen plus 30 Å. Le volume V3 correspond au volume contenu dans les pores de diamètre supérieur ou égal au diamètre moyen plus 30 Å. Le volume V4 correspond au volume contenu dans les pores dont le diamètre est inférieur au diamètre moyen moins 15 Å. Le volume V5 correspond au volume contenu dans les pores de diamètre supérieur ou égal au diamètre moyen moins 15 Å et inférieur au diamètre moyen plus 15 Å. Le volume V6 correspond au volume contenu dans les pores de diamètre supérieur ou égal au diamètre moyen plus 15 Å.

La distribution poreuse mesurée par adsorption d'azote a été déterminée par le modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH). L'isotherme d'adsorption - désorption d'azote selon le modèle BJH est décrit dans le périodique "The Journal of American Society", 73, 373, (1951) écrit par E.P.Barrett, L.G.Joyner et P.P.Halenda. Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par volume adsorption azote, le volume mesuré pour  $P/P_0 = 0.99$ , pression pour laquelle il est admis que l'azote a rempli tous les pores. On définit le diamètre moyen désorption azote comme étant un diamètre tel que tous les pores inférieurs à ce diamètre constituent 50% du volume poreux ( $V_p$ ) mesuré sur la branche de désorption de l'isotherme azote.

Par surface adsorption, on entend la surface mesurée sur la branche de l'isotherme d'adsorption. On se reportera par exemple à l'article de A. Lecloux "Mémoires Société Royale des Sciences de Liège, 6<sup>ème</sup> série, Tome I, fasc.4, pp.169-209 (1971)".

La teneur en sodium a été mesurée par spectrométrie d'absorption atomique. Une flamme air-acétylène est utilisée.

La diffraction X est une technique pouvant être utilisée pour caractériser les supports et catalyseurs selon l'invention. Dans l'exposé qui suit, l'analyse des rayons X est réalisée sur poudre avec un diffractomètre Philips PW 1830 opérant en réflexion et équipé d'un monochromateur arrière en utilisant la radiation CoK $\alpha$  ( $\lambda_{K\alpha_1} = 1.7890$  Å,  $\lambda_{K\alpha_2} = 1.793$  Å, rapport d'intensité  $K_{\alpha_1}/K_{\alpha_2} = 0.5$ ). Pour le diagramme de diffraction X de l'alumine gamma, on se reportera à la base de données

ICDD, fiche 10-0425. En particulier, les 2 pics les plus intenses sont situés à une position correspondant à un  $d$  compris entre 1,39 et 1,40 Å et un  $d$  compris entre 1,97 Å à 2,00 Å. On appelle  $d$  la distance inter-réticulaire qui est déduite de la position angulaire en utilisant la relation de Bragg ( $2 d_{(hkl)} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$ ). Par alumine gamma, on entend dans la suite du texte entre

5 autres par exemple une alumine comprise dans le groupe composé des aluminés gamma cubique, gamma pseudo-cubique, gamma tétragonale, gamma mal ou peu cristallisée, gamma grande surface, gamma basse surface, gamma issue de grosse boehmite, gamma issue de boehmite cristallisée, gamma issue de boehmite peu ou mal cristallisée, gamma issue d'un mélange de boehmite cristallisée et d'un gel amorphe, gamma issue d'un gel amorphe, gamma en évolution

10 vers delta. Pour les positions des pics de diffraction des aluminés éta, delta et thêta, on peut se référer à l'article de B.C. Lippens, J.J. Steggerda, dans *Physical and Chemical aspects of adsorbents and catalysts*, E.G. Linsen (Ed.), Academic Press, London, 1970, p.171-211.

Pour les supports et catalyseurs selon l'invention, le diagramme de diffraction X met en évidence un pic large caractéristique de la présence de silice amorphe.

15 Par ailleurs, dans l'ensemble du texte qui suit, le composé d'alumine peut contenir une fraction amorphe difficilement détectable par les techniques de DRX. On sous-entendra donc par la suite que les composés d'alumine utilisés ou décrits dans le texte peuvent contenir une fraction amorphe ou mal cristallisée.

20 Les supports et catalyseurs selon l'invention ont été analysés par RMN MAS du solide de  $^{27}\text{Al}$  sur un spectromètre de la firme Brücker de type MSL 400, en sonde 4 mm. La vitesse de rotation des échantillons est de l'ordre de 11 kHz. Potentiellement, la RMN de l'aluminium permet de distinguer trois types d'aluminium dont les déplacements chimiques sont reportés ci-après :

25 Entre 100 et 40 ppm, aluminiums de type tétra-coordinés, notés  $\text{Al}_{\text{IV}}$ ,

Entre 40 et 20 ppm, aluminiums de type penta-coordinés, notés  $\text{Al}_{\text{V}}$ ,

Entre 20 et – 100 ppm, aluminiums de type hexa-coordinés, notés  $\text{Al}_{\text{VI}}$ .

L'atome d'aluminium est un noyau quadripolaire. Dans certaines conditions d'analyse (champs de radiofréquence faible : 30 kHz, angle d'impulsion faible :  $\pi/2$  et échantillon saturé en eau), la

30 technique de RMN de rotation à l'angle magique (MAS) est une technique quantitative. La décomposition des spectres RMN MAS permet d'accéder directement à la quantité des différentes espèces. Le spectre est calé en déplacement chimique par rapport à une solution 1M de nitrate d'aluminium. Le signal d'aluminium est à zéro ppm. Nous avons choisi d'intégrer les signaux entre 100 et 20 ppm pour les  $\text{Al}_{\text{IV}}$  et  $\text{Al}_{\text{V}}$ , ce qui correspond à l'aire 1, et entre 20 et –100 ppm pour  $\text{Al}_{\text{VI}}$ ,

35 ce qui correspond à l'aire 2. Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par proportion des  $\text{Al}_{\text{VI}}$  octaédriques le rapport suivant: aire 2/ (aire 1 + aire 2).

Une méthode de caractérisation des supports et catalyseurs selon l'invention pouvant être utilisée est la microscopie électronique par transmission (MET). Pour cela on utilise un microscope électronique (du type Jeol 2010 ou Philips Tecnai20F éventuellement avec balayage) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour l'analyse des rayons X (par exemple un Tracor ou un Edax). Le détecteur EDS doit permettre la détection des éléments légers. L'association de ces deux outils, MET et EDS, permet de combiner l'imagerie et l'analyse chimique locale avec une bonne résolution spatiale.

Pour ce type d'analyse, les échantillons sont finement broyés à sec dans un mortier ; la poudre est ensuite incluse dans de la résine pour réaliser des coupes ultrafines d'épaisseur 70 nm environ.

Ces coupes sont recueillies sur des grilles de Cu recouvertes d'un film de carbone amorphe à trous servant de support. Elles sont ensuite introduites dans le microscope pour observation et analyse sous vide secondaire. En imagerie, on distingue alors aisément les zones d'échantillon des zones de résine. On procède ensuite à un certain nombre d'analyses, 10 au minimum, de préférence comprises entre 15 et 30, sur différentes zones de l'échantillon industriel. La taille du faisceau électronique pour l'analyse des zones (déterminant approximativement la taille des zones analysées) est de 50 nm de diamètre au maximum, de préférence de 20 nm, de manière encore plus préférée 10, 5, 2 ou 1 nm de diamètre. En mode balayé, la zone analysée sera fonction de la taille de la zone balayée et non plus de la taille du faisceau généralement réduit.

Le traitement semi quantitatif des spectres X recueillis à l'aide du spectromètre EDS permet d'obtenir la concentration relative de Al et de Si (en % atomique) et le rapport Si/Al pour chacune des zones analysées. On peut alors calculer la moyenne  $\text{Si/Al}_m$  et l'écart type  $\sigma$  de cet ensemble de mesures. Dans les exemples non limitatifs de l'exposé qui suit de l'invention, la sonde de 50 nm est la sonde utilisée pour caractériser les supports et catalyseurs selon l'invention sauf mention contraire.

#### Objet de l'invention

La demanderesse a porté ses efforts de recherche sur la mise au point d'un procédé amélioré de fabrication d'huiles lubrifiantes de très haute qualité et de distillats moyens de haute qualité à partir de charges hydrocarbonées et de préférence à partir de distillats issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, ou provenant d'unités d'extraction d'aromatiques, ou provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide), ou encore la charge peut être une huile désasphaltée, ou encore un résidu d'hydrocraquage par exemple issu d'une étape d'hydrocraquage, un distillat sous vide ayant subi une étape d'hydroraffinage, et de façon plus générale des bases pour huiles lubrifiantes, ou bien encore des polyalpha-oléfinés à haut point d'écoulement ou tout mélange des charges précédemment citées, les paraffines issues du procédé Fischer Tropsch étant exclues.

En général, les charges convenant pour l'objectif huiles ont un point d'ébullition initial supérieur à au moins 340 °C et mieux encore supérieur à au moins 370°C.

- 5 La présente invention porte donc sur un enchaînement de procédés pour la fabrication conjointe d'huiles de bases de très haute qualité et de distillats moyens (gasoils notamment) de très haute qualité à partir de coupes pétrolières. Les huiles obtenues possèdent un haut indice de viscosité (VI), une faible volatilité, une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement.
- 10 Plus précisément, l'invention concerne un procédé pour la production d'huiles à partir d'une charge hydrocarbonée (dont de préférence au moins 20 % volume a une température d'ébullition d'au moins 340°C), ledit procédé comportant les étapes successives suivantes :
  - (a) prétraitement convertissant de la charge, ladite charge ayant une teneur en soufre
    - 15 inférieure à 1000 ppm pds, une teneur en azote inférieure à 200 ppm poids, une teneur en métaux inférieure à 50 ppm poids, ladite étape se déroulant à une température de 200-500 °C, sous une pression de 5 - 25 MPa, avec une vitesse spatiale de 0,1 - 5h<sup>-1</sup>, en présence d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur bifonctionnel préparé par toute technique connue de l'homme du métier contenant au moins un métal noble du groupe VIII déposé sur un support non zéolitique à base de
      - 20 silice-alumine, ayant une teneur massique en silice (SiO<sub>2</sub>) supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids, ledit catalyseur présentant les caractéristiques suivantes :
        - un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
        - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
        - 25 - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
        - une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m<sup>2</sup>/g ,
        - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
        - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre
          - 30 supérieurs à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
          - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å inférieur à 0,1 ml/g,
          - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,01 ml/g.
      - 35 - un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines alpha, rho, chi, eta, gamma, kappa, theta et delta.

(b) déparaffinage catalytique d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a), réalisé à une température de 200 - 500°C, sous une pression de 1-25 MPa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50h<sup>-1</sup>, en présence de 50-2000 litre d'hydrogène / litre d'effluent entrant dans l'étape b et en présence d'un catalyseur comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant et au moins un tamis moléculaire.

#### Etape (a) de prétraitement

Les caractéristiques du catalyseur de prétraitement sont les suivantes :

10

- un support non zéolitique de type silice - alumine (c'est-à-dire comprenant silice et alumine) de teneur massique en silice (SiO<sub>2</sub>) supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids, de préférence comprise entre 10 et 80% poids, de manière préférée une teneur en silice supérieure à 20% poids et inférieure à 80% poids et de manière encore plus préférée supérieure à 25% poids et inférieure à 75% poids, la teneur en silice est avantageusement comprise entre 10 et 50 % poids,

15

- de préférence une teneur en impuretés cationiques inférieure à 0,1% poids, de manière préférée inférieure à 0,05% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,025 % poids. On entend par teneur en impuretés cationiques la teneur totale en alcalins.

20

- de préférence une teneur en impuretés anioniques inférieure à 1% poids, de manière préférée inférieure à 0,5% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,1% poids.

25

La silice-alumine utilisée dans le procédé selon l'invention est de préférence une silice-alumine homogène à l'échelle du micromètre et dans laquelle la teneur en impuretés cationiques (par exemple Na<sup>+</sup>) est inférieure à 0,1% poids, de manière préférée inférieure à 0,05% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,025% poids et la teneur en impuretés anioniques (par exemple SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>) est inférieure à 1% poids, de manière préférée inférieure à 0,5% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,1% poids.

30

Ainsi tout procédé de synthèse de silice-alumine connu de l'homme du métier conduisant à une silice-alumine homogène à l'échelle du micromètre et dans lequel les impuretés cationiques (par exemple Na<sup>+</sup>) peuvent être ramenées à moins de 0,1%, de manière préférée à une teneur inférieure à 0,05% poids et de manière encore plus préférée à une teneur inférieure à 0,025% poids et dans lequel les impuretés anioniques (par exemple SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>) peuvent être ramenées à moins de 1% et de manière plus préférée à une teneur inférieure à 0,05% poids convient pour préparer les supports objet de l'invention.

35

- au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments nobles du groupe VIII de la classification périodique,
- 5 - de préférence une teneur massique en métaux nobles du groupe VIII, sous forme métallique ou sous forme oxyde comprise entre 0,05 et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 et 5 % et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 2 %,
- 10 - éventuellement au moins un élément dopant déposé sur le catalyseur et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium. Les teneurs massiques en bore, silicium, phosphore sous forme d'oxydes, sont comprises entre 0,1 et 15%, de préférence entre 0,1 et 10%, et encore plus avantageusement entre 0,1 et 5% poids. On entend par élément dopant un élément introduit après la préparation du support silico-aluminique décrit précédemment,
- 15 - un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å, de préférence entre 40 et 120 Å et de manière encore plus préférée entre 50 et 100 Å,
- 20 - de préférence, un rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ Å}$  et le  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ Å}$ , sur le volume poreux total également mesuré par porosimétrie au mercure supérieur à 0,6, de manière préférée supérieur à 0,7 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.
- de préférence, un volume V3 compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ Å}$ , mesuré par porosimétrie au mercure, inférieur à 0,1 ml/g, de manière préférée inférieur à 0,06 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,04 ml/g.
- 25 - de préférence, un rapport entre le volume V5 compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 15 \text{ Å}$  et le  $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ Å}$  mesuré par porosimétrie au mercure, et le volume V2 compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ Å}$  et le  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ Å}$ , mesuré par porosimétrie au mercure, supérieur à 0,6, de manière préférée supérieur à 0,7 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.
- 30 - de préférence, un volume V6 compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ Å}$ , mesuré par porosimétrie au mercure, inférieur à 0,2 ml/g, de manière préférée inférieur à 0,1 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,05 ml/g.
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g, de préférence compris entre 0,20 et 0,50 ml/g et de manière encore plus préférée supérieur à 0,20 ml/g,
- 35 - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g, de préférence compris entre 0,20 et 0,50 ml/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m<sup>2</sup>/g, de préférence comprise entre 150 et 500 m<sup>2</sup>/g,

- de préférence, une surface adsorption telle que le rapport entre la surface adsorption et la surface BET soit supérieur à 0,5, de manière préférée supérieur à 0,65 et de manière plus préférée supérieur à 0,8.
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,03 ml/g.
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,025 ml/g.
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,025 ml/g.
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,01 ml/g.
- un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines rho, chi, kappa, eta, gamma, thêta et delta et de manière préférée il contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition compris dans le groupe composé par l'alumine gamma, éta, thêta et delta, et de manière plus préférée il contient au moins les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et éta, et de manière encore plus préférée il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å.

Les spectres RMN MAS du solide de  $^{27}\text{Al}$  des supports et catalyseurs montrent deux massifs de pics distincts. Un premier type d'aluminium dont le maximum résonne vers 10 ppm s'étend entre - 100 et 20 ppm. La position du maximum suggère que ces espèces sont essentiellement de type  $\text{Al}_{\text{VI}}$  (octaédrique). Un deuxième type d'aluminium minoritaire dont le maximum résonne vers 60 ppm s'étend entre 20 et 110 ppm. Ce massif peut être décomposé en au moins deux espèces. L'espèce prédominante de ce massif correspondraient aux atomes d' $\text{Al}_{\text{IV}}$  (tétraédrique). Pour les supports et catalyseurs de la présente invention, avantageusement la proportion des  $\text{Al}_{\text{VI}}$  octaédriques est supérieure à 50%, de manière préférée supérieure à 60%, et de manière encore plus préférée supérieure à 70%.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur contient un support comprenant au moins deux zones silico-aluminiques, les dites zones ayant des rapports Si/Al inférieurs ou supérieurs au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X. Ainsi un support ayant un rapport Si/Al égal à 0,5 comprend par exemple deux zones silico-aluminiques, l'une des zones a un rapport Si/Al déterminé par MET inférieur à 0,5 et l'autre zone a un rapport Si/Al déterminé par MET compris entre 0,5 et 2,5.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le catalyseur contient un support comprenant une seule zone silico-aluminique, ladite zone ayant un rapport Si/Al égal au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X et inférieur à 2,3.

5

La conversion de la charge est inférieure à 50%, de préférence inférieure à 40% et généralement inférieure à 30%.

10 Etape (b) de déparaffinage catalytique

Le déparaffinage catalytique d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) est réalisé à une température de 200 - 500°C, sous une pression de 1-25 MPa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50h<sup>-1</sup>, en présence de 50-2000 litre d'hydrogène/litre d'effluent entrant dans l'étape b et en présence d'un catalyseur comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant et au moins un

15 tamis moléculaire.

L'étape (a) est éventuellement précédée d'une étape d'hydrotraitement généralement réalisée à une température de 200-450°C, sous une pression de 2 à 25 MPa, avec une vitesse spatiale de 0,1-6h<sup>-1</sup>, en présence d'hydrogène dans le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure de 100-2000

20

l/l, et en présence d'un catalyseur amorphe comprenant au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI B.

La totalité de l'effluent issu de l'étape (a) peut être envoyée dans l'étape (b).

L'étape (a) peut être éventuellement suivie d'une séparation des composés gazeux légers de

25 l'effluent obtenu à l'issue de l'étape (a).

De préférence, l'effluent issu de l'étape de prétraitement convertissant (a) est soumis à une étape de distillation (de préférence atmosphérique) de façon à séparer les composés ayant un point d'ébullition inférieur à 340°C (gaz, essence, kérosène, gasoil) des produits ayant un point d'ébullition initial supérieur à au moins 340°C et qui forment le résidu. On sépare ainsi

30

généralement au moins une fraction distillat moyen présentant un point d'écoulement d'au plus - 20°C, et un indice de cétane d'au moins 50.

L'étape (b) de déparaffinage catalytique s'applique alors au moins au résidu à l'issue de la distillation qui contient des composés à point d'ébullition supérieur à au moins 340°C. Dans un

35

autre mode de réalisation de l'invention, l'effluent issu de l'étape (a) n'est pas distillé avant de mettre en œuvre l'étape (b). Tout au plus, il subit une séparation d'au moins une partie des gaz légers (par flash....) et il est ensuite soumis au déparaffinage catalytique.

40 De préférence, l'étape (b) est réalisée avec un catalyseur à base de zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON (théta-1, ISI-1, ZSM-22, KZ-2, NU-10), les zéolithes ZSM-48, ZBM-30, EU-2, EU-11, Ferrierite, EU-1 et EU-13, le catalyseur contenant au moins un



élément hydro-déshydrogénant, de préférence choisi parmi les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et au moins une matrice minérale poreuse.

5 Avantageusement, l'effluent issu du traitement de déparaffinage est soumis à une étape de distillation comprenant avantageusement une distillation atmosphérique et une distillation sous vide de façon à séparer au moins une fraction huile à un point d'ébullition supérieur à au moins 340°C. Elle présente le plus souvent un point d'écoulement inférieur à -10°C et un VI supérieur à 95, une viscosité à 100°C d'au moins 3cSt (soit 3mm<sup>2</sup>/s). Cette étape de distillation est essentielle lorsque il n'y a pas de distillation entre les étapes (a) et (b).

10

Avantageusement, l'effluent issu du traitement de déparaffinage, éventuellement distillé, est soumis à un traitement d'hydrofinition.

### Description détaillée de l'invention

15

#### La charge

20

Les charges qui peuvent être traitées selon le procédé de l'invention sont avantageusement des fractions possédant des points d'écoulement relativement hauts dont on désire diminuer la valeur.

25

Des charges typiques qui peuvent être traitées avantageusement selon l'invention possèdent en général un point d'écoulement au dessus de 0°C. Les produits résultant du traitement selon le procédé ont des points d'écoulement inférieurs à 0°C et de préférence inférieurs à environ -10°C.

30

La charge hydrocarbonée à partir de laquelle les huiles et éventuellement les distillats moyens de haute qualité, sont obtenus contient de préférence au moins 20 % volume de composés bouillant au-dessus de 340°C, de préférence à au moins 350°C et avantageusement à au moins 380°C. Cela ne signifie pas que le point d'ébullition est de 380°C et plus, mais de 380°C ou plus.

35

La charge peut contenir des n-paraffines et dans ce cas elle n'en est pas majoritairement composée.

La charge peut être aussi par exemple des distillats issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, ou provenant d'unités d'extraction d'aromatiques, ou provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide), ou encore la charge peut être une huile désasphaltée, ou encore un résidu d'hydrocraquage par exemple issu d'une étape d'hydrocraquage, un distillat sous vide ayant subi une étape d'hydrorafinage, et de façon plus

générale des bases pour huiles lubrifiantes, ou bien encore des polyalpha-oléfines à haut point d'écoulement ou tout mélange des charges précédemment citées, les paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch étant exclues.

- 5 En général, les charges convenant pour l'objectif huiles ont un point d'ébullition initial supérieur à au moins 340 °C et mieux encore supérieur à au moins 370°C.

La charge introduite dans l'étape (a) de prétraitement convertissant doit être propre. Nous entendrons par charge propre les charges dont la teneur en soufre est inférieure à 1000 ppm poids, de préférence inférieure à 500 ppm poids et de façon encore plus préférée inférieure à 300 ppm poids ou mieux à 100 ppm poids. La teneur en azote est inférieure à 200 ppm poids, de préférence inférieure à 100 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 50 ppm poids. La teneur en métaux de la charge tels que nickel et vanadium est extrêmement réduite, c'est-à-dire inférieure à 50 ppm poids, de manière plus avantageuse inférieure à 10 ppm poids, ou mieux inférieure à 2 ppm pds.

15

Dans le cas où les teneurs en produits azotés organiques, sulfurés organiques et en résines sont susceptibles d'entraîner une désactivation trop importante du système catalytique, la charge (par exemple un distillat sous vide) devra, avant d'entrer dans la zone d'étape de prétraitement du procédé selon l'invention, subir un hydrotraitement dans une zone d'hydrotraitement. On fera réagir de l'hydrogène avec la charge au contact d'un catalyseur d'hydrotraitement dont le rôle est de réduire les teneurs en molécules organiques azotées et soufrées ainsi qu'en résines présentes par exemple dans un distillat sous vide. L'hydrosolubilisation de ces molécules va engendrer la formation d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et d'hydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

20

25 Dans le cas où la charge à traiter n'est pas propre au sens défini plus haut, elle est soumise dans un premier temps à une étape préalable d'hydrotraitement, durant lequel, elle est mise en contact, en présence d'hydrogène, avec au moins un catalyseur comportant un support amorphe et au moins un métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante assurée par exemple par au moins un élément du groupe VI B et au moins un élément du groupe VIII, à une température comprise entre 200 et 450°C, de préférence 250-450°C avantageusement 330-450°C ou 360-420°C, sous une pression comprise en 5 et 25 MPa ou mieux inférieure à 20 MPa, de préférence entre 5 et 20 MPa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 6  $\text{h}^{-1}$ , de préférence, 0,3-3  $\text{h}^{-1}$ , et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 litres/litre.

30

35

Le support est généralement à base (de préférence constitué essentiellement) d'alumine ou de silice-alumine amorphe ; il peut également renfermer de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane ou une combinaison de ces oxydes. La fonction hydro-déshydrogénante est remplie de préférence par au moins un métal ou composé de métal des

groupes VIII et VIB de préférence choisi(s) parmi ; molybdène, tungstène, nickel et cobalt.

5 Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore; en effet il est connu dans l'art antérieur que le composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation.

10 Les catalyseurs préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor, ou encore les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur silice-alumine, ou sur silice-alumine-oxyde de titane dopée ou non par au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le fluor et le silicium.

15 La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 1,25 et 20 et de manière encore plus préférée entre 2 et 10. La concentration en oxyde de phosphore  $P_2O_5$  sera inférieure à 15 % poids et de préférence à 10 % poids.

20 Avant d'être envoyé dans l'étape (a), le produit obtenu à l'issue de l'hydrotraitement subit, si besoin, une séparation intermédiaire de  $H_2S$  et de  $NH_3$ , produits durant l'étape d'hydroraffinage, de façon à amener la teneur en eau, en  $H_2S$  et en  $NH_3$  dans la charge introduite dans l'étape (a) à des valeurs respectivement inférieures à au plus 100 ppm, 200 ppm, 50 ppm. On peut à ce niveau prévoir une éventuelle séparation des produits ayant un point d'ébullition, par exemple, inférieur à 340°C de façon à ne traiter dans l'étape (a) qu'un résidu c'est à dire la fraction à point d'ébullition, par exemple, supérieur à 340°C.

#### **Etape (a) : Étape de prétraitement convertissant**

##### **Le catalyseur**

30 L'étape (a) a lieu en présence d'hydrogène et en présence d'un catalyseur bifonctionnel comportant un support acide non zéolithique selon l'invention, et une fonction métallique hydro-déshydrogénante assurée par au moins un métal noble du groupe VIII. Le catalyseur possède les caractéristiques précédemment énumérées.

35

Un catalyseur préféré est préparé à partir d'un support comprenant une silice-alumine particulière ayant les caractéristiques suivantes :

- la teneur massique en silice ( $SiO_2$ ) est supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice ( $SiO_2$ ), de préférence comprise entre 10 et 80% poids, de manière préférée une

- teneur en silice supérieure à 20% poids et inférieure à 80% poids et de manière encore plus préférée supérieure à 25% poids et inférieure à 75% poids, la teneur en silice est avantageusement comprise entre 10 et 50 % poids,
- de préférence, la teneur en impuretés cationiques est inférieure à 0,1%poids, de manière préférée inférieure à 0,05% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,025% poids. On entend par teneur en impuretés cationiques la teneur totale en alcalins.
  - de préférence, la teneur en impuretés anioniques est inférieure à 1% poids, de manière préférée inférieure à 0,5% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,1% poids.
  - le diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris entre 20 et 140 Å, de préférence entre 40 et 120 Å et de manière encore plus préférée entre 50 et 100 Å,
  - de préférence, le rapport entre le volume  $V_2$ , mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ Å}$  et le  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ Å}$  sur le volume poreux total également mesuré par porosimétrie au mercure, est supérieur à 0,6, de préférence supérieur à 0,7 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.
  - de préférence, le volume  $V_3$  compris dans les pores de diamètre supérieur à  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ Å}$ , mesuré par porosimétrie au mercure, est inférieur à 0,1 ml/g, de manière préférée inférieur à 0,06 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,04 ml/g.
  - de préférence, le rapport entre le volume  $V_5$ , mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 15 \text{ Å}$  et le  $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ Å}$  sur le volume  $V_2$ , mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ Å}$  et le  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ Å}$  supérieur à 0,6, de manière préférée supérieur à 0,7 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.
  - de préférence, le volume  $V_6$ , compris dans les pores de diamètre supérieur à  $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ Å}$  et mesuré par porosimétrie au mercure est inférieur à 0,2 ml/g, de manière préférée inférieur à 0,1 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,05 ml/g.
  - le volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g, de préférence compris entre 0,20 et 0,50 ml/g et de manière encore plus préférée supérieur à 0,20 ml/g,
  - le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g, de préférence compris entre 0,20 et 0,50 ml/g,
  - la surface spécifique BET est comprise entre 100 et 550  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence comprise entre 150 et 500  $\text{m}^2/\text{g}$ ,
  - de préférence, la surface adsorption est telle que le rapport entre la surface adsorption et la surface BET soit supérieur à 0,5, de manière préférée supérieur à 0,65 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.
  - le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å est inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,03 ml/g.

- le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160 Å est inférieur à 0,1 ml/g de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,025 ml/g.
- le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 200 Å est inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,025 ml/g .
- le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å est inférieur à 0,01 ml/g.
- le diagramme de diffraction X contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines alpha, rho, chi, kappa, éta, gamma, thêta et delta, de manière préférée il contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par l'alumine gamma, éta, thêta et delta, de manière plus préférée il contient au moins les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et éta et de manière encore plus préférée il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å .

Les spectres RMN MAS du solide de  $^{27}\text{Al}$  des supports montrent deux massifs de pics distincts. Un premier type d'aluminium dont le maximum résonne vers 10 ppm s'étend entre -100 et 20 ppm. La position du maximum suggère que ces espèces sont essentiellement de type  $\text{Al}_{\text{VI}}$  (octaédrique). Un deuxième type d'aluminium minoritaire dont le maximum résonne vers 60 ppm s'étend entre 20 et 110 ppm. Ce massif peut être décomposé en au moins deux espèces. L'espèce prédominante de ce massif correspondraient aux atomes d' $\text{Al}_{\text{IV}}$  (tétraédrique). Pour les supports et catalyseurs de la présente invention, avantageusement la proportion des  $\text{Al}_{\text{VI}}$  octaédriques est supérieure à 50%, de manière préférée supérieure à 60%, et de manière encore plus préférée supérieure à 70%.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le support comprend au moins deux zones silico-aluminiques ayant des rapports Si/Al inférieurs ou supérieurs au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X. Un support selon la présente invention ayant un rapport Si/Al global égal à 0,5 comprend par exemple deux zones silico-aluminiques, l'une des zones a un rapport Si/Al déterminé par MET inférieur à 0,5 et l'autre zone a un rapport Si/Al déterminé par MET compris entre 0,5 et 2,5.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le support comprend une seule zone silico-aluminique ayant un rapport Si/Al égal au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X et inférieur à 2,3.

### Préparation du support

Le demandeur a découvert que les supports silico-aluminiques obtenus à partir d'un mélange à quelque étape que ce soit d'un composé d'alumine partiellement soluble en milieu acide avec un composé de silice totalement soluble ou avec une combinaison totalement soluble d'alumine et de silice hydratées, mise en forme suivie d'un traitement hydrothermal ou thermique afin de l'homogénéiser à l'échelle micrométrique, voire à l'échelle nanométrique permettait d'obtenir un catalyseur particulièrement actif dans les procédés d'hydrocraquage. Par partiellement soluble en milieu acide, le demandeur entend que la mise en contact du composé d'alumine avant toute addition du composé de silice totalement soluble ou de la combinaison avec une solution acide par exemple d'acide nitrique ou d'acide sulfurique provoque leur dissolution partielle.

#### Sources de silice

Les composés de silice utilisés selon l'invention peuvent avoir été choisis dans le groupe formé par l'acide silicique, les sols d'acide silicique, les silicates alcalins hydrosolubles, les sels cationiques de silicium, par exemple le métasilicate de sodium hydraté, le Ludox® sous forme ammoniacale ou sous forme alcaline, les silicates d'ammonium quaternaire. Le sol de silice peut être préparé selon l'une des méthodes connues de l'homme de l'art. De manière préférée, une solution d'acide orthosilicique décationisée est préparée à partir d'un silicate alcalin hydrosoluble par échange ionique sur une résine.

#### Sources de silice-alumines totalement solubles

Les silice-alumines hydratées totalement solubles utilisées selon l'invention peuvent être préparées par coprécipitation vraie en conditions opératoires stationnaires maîtrisées (pH, concentration, température, temps de séjour moyen) par réaction d'une solution basique contenant le silicium, par exemple sous forme de silicate de sodium, optionnellement de l'aluminium par exemple sous forme d'aluminate de sodium avec une solution acide contenant au moins un sel d'aluminium par exemple le sulfate d'aluminium. Au moins un carbonate ou encore du CO<sub>2</sub> peut éventuellement être rajouté au milieu réactionnel.

Par coprécipitation vraie, le demandeur entend un procédé par lequel au moins un composé d'aluminium totalement soluble en milieu basique ou acide comme décrit ci-après, au moins un composé de silicium comme décrit ci-après sont mis en contact, simultanément ou séquentiellement, en présence d'au moins un composé précipitant et/ou coprécipitant de façon à obtenir une phase mixte essentiellement constituée de silice-alumines hydratée laquelle est éventuellement homogénéisée par agitation intense, cisaillement, broyage colloïdal ou encore par combinaison de ces opérations unitaires. Par exemple, ces silices-alumines hydratées peuvent

avoir été préparées selon les enseignements des brevets américains US 2 908 635; US 3 423 332, US 3 433 747, US 3 451 947, US 3 629 152, US 3 650 988.

La dissolution totale du composé de silice ou de la combinaison a été évaluée de manière approchée selon la méthode suivante. Une quantité fixée (15 g) du composé de silice ou de la combinaison hydratée est introduite dans un milieu de pH préétabli. De manière préférée, la concentration de solide rapporté par litre de suspension est 0.2 mole par litre. Le pH de la solution de dispersion est au moins de 12 et il est obtenu soit par utilisation d'une source alcaline. De manière préférée, il est intéressant d'utiliser NaOH. Le mélange est ensuite agité mécaniquement par un agitateur à turbine de type défloculeuse pendant 30 minutes à 800 t/min. Une fois, l'agitation terminée, le mélange est centrifugé 10 minutes à 3000 t/min. Le gâteau est séparé du liquide surnageant. La solution a été filtré sur un filtre de porosité 4 de diamètre 19 cm. On procède ensuite au séchage puis à la calcination à 1000°C des 2 fractions. Puis, on définit un rapport R égal en divisant la masse décantée par la masse de solide en suspension. Par totalement soluble, on entend un rapport R au moins supérieur à 0.9.

15

#### Sources d'alumine

Les composés d'alumine utilisés selon l'invention sont partiellement solubles en milieu acide. Ils sont choisis tout ou en partie dans le groupe des composés d'alumine de formule générale  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ . On peut en particulier utiliser des composés hydratés d'alumine tels que : l'hydrargillite, la gibbsite, la bayerite, la boehmite, la pseudo-boehmite et les gels d'alumine amorphe ou essentiellement amorphe. On peut également mettre en œuvre les formes déshydratées de ces composés qui sont constitués d'alumines de transition et qui comportent au moins une des phases prises dans le groupe : rho, chi, eta, gamma, kappa, theta, et delta, qui se différencient essentiellement par l'organisation de leur structure cristalline. L'alumine alpha appelée communément corindon peut être incorporée dans une faible proportion dans le support selon l'invention.

Cette propriété de dissolution partielle est une propriété recherchée de l'invention, elle s'applique aux poudres d'alumine hydratées, aux poudres atomisées d'alumine hydratées, aux dispersions ou suspensions d'alumine hydratées ou à l'une quelconque de leur combinaison, avant une quelconque addition d'un composé contenant tout ou en partie du silicium.

La dissolution partielle du composé d'alumine a été évaluée de manière approchée selon la méthode suivante. Une quantité précise du composé d'alumine en poudre ou en suspension est introduite dans un milieu de pH préétabli. Le mélange est ensuite agité mécaniquement. Une fois, l'agitation terminée, le mélange est laissé sans agitation durant 24 heures. De manière préférée, la concentration de solide en  $Al_2O_3$  rapporté par litre de suspension est 0.5 mole par litre. Le pH de la solution de dispersion est de 2 et est obtenu soit par utilisation de  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HClO_4$ . De manière préférée, il est intéressant d'utiliser  $HNO_3$ . La répartition des fractions sédimentées et dissoutes a été suivie par dosage de l'aluminium par absorption UV. Les surnageants ont été ultrafiltrés (membrane de polyethersulfones, Millipore NMWL : 30 000) et digérés dans de l'acide concentré.

La quantité d'aluminium dans le surnageant correspond au composé d'alumine non sédimentée et à l'aluminium dissous et la fraction ultrafiltrée à l'aluminium dissous uniquement. La quantité de particules sédimentées est déduite de la concentration théorique en aluminium dans la dispersion (en considérant que tout le solide introduit est dispersé) et des quantités de boehmite réellement dispersées et d'aluminium en solution.

Les précurseurs d'alumine utilisés selon la présente invention se distinguent donc de ceux utilisés dans le cas des co-précipitations vraies qui sont entièrement solubles en milieu acide : sels cationiques d'alumine, par exemple le nitrate d'aluminium. Les méthodes faisant partie de l'invention se distinguent des co-précipitations vraies car l'un des éléments, en l'occurrence le composé d'aluminium, est partiellement soluble.

Pour mettre en œuvre l'alumine, tout composé d'alumine de formule générale  $Al_2O_3, nH_2O$  peut être utilisé. Sa surface spécifique est comprise entre 150 et 600  $m^2/g$ . On peut en particulier utiliser des composés hydratés d'alumine tels que : l'hydrargillite, la gibbsite, la bayerite, la boehmite, la pseudo-boehmite et les gels d'alumine amorphe ou essentiellement amorphe. On peut également mettre en œuvre les formes déshydratées de ces composés qui sont constitués d'alumines de transition et qui comportent au moins une des phases prises dans le groupe : rho, chi, eta, gamma, kappa, theta, delta et alpha, qui se différencient essentiellement par l'organisation de leur structure cristalline. Lors de traitements thermiques, ces différentes formes sont susceptibles d'évolution entre elles, selon une filiation complexe qui dépend des conditions opératoires du traitement. On peut également utiliser dans des proportions mesurées l'alumine alpha appelée communément corindon.

L'hydrate d'aluminium  $Al_2O_3, nH_2O$  utilisé de manière plus préférentielle est la boehmite, la pseudo-boehmite et les gels d'alumine amorphe ou essentiellement amorphe. Un mélange de ces produits sous quelque combinaison que ce soit peut être également utilisé.

La boehmite est généralement décrite comme un monohydrate d'aluminium de formule  $Al_2O_3, nH_2O$  qui englobe en réalité un large continuum de matériaux de degré d'hydratation et d'organisation variables avec des frontières plus ou moins bien définies : la boehmite gélatineuse la plus hydratée, avec n pouvant être supérieure à 2, la pseudo-boehmite ou la boehmite micro-cristalline avec n compris entre 1 et 2, puis la boehmite cristalline et enfin la boehmite bien cristallisée en gros cristaux avec n voisin de 1. La morphologie du monohydrate d'aluminium peut varier dans de larges limites entre ces deux formes extrêmes aciculaire ou prismatique. Tout un ensemble de formes variables peut être utilisé entre ces deux formes : chaîne, bateaux, plaquettes entrelacées.

La préparation et/ou la mise en forme de l'hydrate d'aluminium peuvent ainsi constituer la première étape de la préparation de ces catalyseurs. De nombreux brevets relatent la préparation et/ou la



mise en forme de supports à base d'alumine de transition issues de monohydrate d'aluminium: US 3 520 654 ; US 3 630 670 ; US 3 864 461 ; US 4 154 812 ; US 4 313 923 ; DE 3243193 ; US 4 371 513.

Des hydrates d'aluminium relativement purs peuvent être utilisés sous forme de poudre amorphes ou cristallisés ou cristallisés contenant une partie amorphe. L'hydrate d'aluminium peut également être introduit sous forme de suspensions ou dispersions aqueuses. Les suspensions ou dispersions aqueuses d'hydrate d'aluminium mises en œuvre selon l'invention peuvent être gélifiables ou coagulables. Les dispersions ou suspensions aqueuses peuvent également être obtenues ainsi qu'il est bien connu de l'homme de l'art par peptisation dans l'eau ou l'eau acidulée d'hydrates d'aluminium.

La dispersion d'hydrate d'aluminium peut être réalisée par tout procédé connu de l'homme de l'art: dans un réacteur en batch, un mélangeur en continu, un malaxeur, un broyeur colloïdal. Un tel mélange peut être également réalisé dans un réacteur à écoulement piston et, notamment dans un mélangeur statique. On peut citer les réacteurs Lightnin.

En outre, on peut également mettre en œuvre comme source d'alumine une alumine ayant été soumise au préalable à un traitement susceptible d'améliorer son degré de dispersion. A titre d'exemple, on pourra améliorer la dispersion de la source d'alumine par un traitement d'homogénéisation préliminaire. Pour l'homogénéisation, on peut utiliser au moins un des traitements d'homogénéisation décrit dans le texte qui suit.

Les dispersions ou suspensions aqueuses d'alumine que l'on peut mettre en œuvre sont notamment les suspensions ou dispersions aqueuses de boehmites fines ou ultra-fines qui sont composés de particules ayant des dimensions dans le domaine colloïdal.

Les boehmites fines ou ultra-fines mises en œuvre selon la présente invention peuvent notamment avoir été obtenues selon le brevet français FR-1 261 182 et FR-1 381 282 ou selon la demande de brevet européen EP 15 196.

On peut mettre en œuvre également les suspensions ou dispersions aqueuses obtenues à partir de pseudo-boehmite, de gels d'alumine amorphe, de gels d'hydroxyde d'aluminium ou d'hydrargillite ultra-fine.

Le monohydrate d'aluminium peut être acheté parmi une variété de sources commerciales d'alumine telle que notamment les PURAL®, CATAPAL®, DISPERAL®, DISPAL® commercialisées par la société SASOL ou encore HIQ® commercialisée par ALCOA, ou selon les méthodes connues de l'homme de l'art : elle peut être préparée par déshydratation partielle de trihydrate d'aluminium par des méthodes conventionnelles ou elle peut être préparée par précipitation. Lorsque ces aluminés se présentent sous forme d'un gel, elles sont peptisées par l'eau ou une solution acidulée. Dans la précipitation, la source acide peut-être par exemple choisie parmi au moins un des composés suivants : le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium, le nitrate d'aluminium. La source basique d'aluminium peut être choisie parmi les sels basiques d'aluminium tels que l'aluminate de sodium et l'aluminate de potassium.

Comme agents précipitants, l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium, la potasse et l'ammoniaque peuvent être utilisés. Les agents précipitants sont choisis de telle manière que la source d'alumine selon la présente invention et ces agents soient précipités ensemble.

Selon la nature acide ou basique du composé de départ à base d'aluminium, on précipite  
5 l'hydrate d'aluminium à l'aide d'une base ou d'un acide choisi, par exemple parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, la soude ou un composé basique ou acide de l'aluminium tel que cités ci-dessus. Les deux réactifs peuvent être le sulfate d'aluminium et l'aluminate de soude. Pour un exemple de préparation de alpha-monohydrate d'aluminium utilisant le sulfate d'aluminium et l'aluminate de soude, on peut se référer notamment au brevet US 4 154 812.

10

La pseudo-boehmite peut notamment avoir été préparée selon le procédé décrit dans le brevet américain US 3 630 670 par réaction d'une solution d'aluminate alcalin avec une solution d'un acide minéral. La pseudo-boehmite peut notamment avoir été préparée selon le procédé décrit  
15 dans le brevet américain US 3 630 670 par réaction d'une solution d'aluminate alcalin avec une solution d'un acide minéral. Elle peut également avoir été préparée tel que décrit dans le brevet français FR 1 357 830.

Les gels d'alumine amorphe peuvent notamment avoir été préparés selon les procédés décrits dans l'article "Alcoa paper n°19 (1972) pages 9 à 12" et notamment par réaction d'aluminate d'acide ou d'un sel d'aluminium ou par hydrolyse d'alcoolates d'aluminium ou par hydrolyse de sels  
20 basiques d'aluminium.

Les gels d'hydroxyde d'aluminium peuvent notamment être ceux qui ont été préparés selon les procédés décrits dans les brevets américains US 3 268 295 et US 3 245 919.

Les gels d'hydroxyde d'aluminium peuvent notamment être ceux préparés selon les procédés décrits dans le brevet WO 00/01617, par mélange d'une source acide d'aluminium et  
25 d'une base ou d'une source basique d'aluminium et d'un acide de manière à précipiter un monohydrate d'alumine, les étapes suivantes étant :

2. mûrissement

3. filtration

4. lavage, et

30 5. séchage,

procédés caractérisés en ce que le mélange de l'étape une est réalisé sans rétromélange.

L'hydrargilite ultra-fine peut notamment avoir été préparée selon le procédé décrit dans le brevet US 1 371 808, par évolution à une température comprise entre la température ambiante et  
35 60°C de gels d'alumine sous forme de gâteau et contenant par rapport à l'alumine comptés en molécules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,1 ions acides monovalents.

On peut également mettre en œuvre les suspensions ou dispersions aqueuses de boehmite ou de pseudo-boehmite ultra-pures préparées selon un procédé dans lequel on effectue la réaction d'un aluminate alcalin avec de l'anhydride carbonique pour former un précipité

d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe, on sépare le précipité obtenu par filtration puis on lave celui-ci (le procédé est notamment décrit dans le brevet américain US 3 268 295).

Ensuite,

5 a) dans une première étape, on mélange le précipité lavé d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe avec une solution acide, d'une base ou d'un sel ou de leurs mélanges; ce mélange est effectué en versant la solution sur l'hydroxycarbonate, le pH du milieu ainsi constitué étant inférieur à 11,

b) dans une deuxième étape, on chauffe le milieu réactionnel ainsi constitué à une température inférieure à 90°C pendant un temps d'au moins 5 minutes

10 c) dans une troisième étape, on chauffe le milieu résultant de la deuxième étape à une température comprise entre 90°C et 250°C.

Les dispersions ou suspensions de boehmite et pseudo-boehmite obtenus selon ce procédé présentent une teneur en alcalins inférieure à 0,005% exprimée sous forme de rapport pondéral oxyde du métal alcalin /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

15

Lorsqu'on désire fabriquer des supports de catalyseurs très purs, on utilise de préférence des suspensions ou dispersions de boehmites ou de pseudo-boehmites ultra-pures qui ont été obtenues selon le procédé qui a été décrit ci-dessus, ou les gels d'hydroxyde d'aluminium qui ont été préparés à partir de l'hydrolyse des alcoolates d'aluminium selon un procédé du type décrit

20

On décrit sommairement le procédé de fabrication qui conduit à de tels gels d'hydroxyde d'aluminium de type boehmite obtenue comme sous-produit dans la fabrication de l'alcool par hydrolyse d'un alcoolate ou alcoxyde d'aluminium (synthèse de Ziegler). Les réactions de synthèse d'alcools Ziegler sont décrites notamment dans le brevet américain US 2 892 858. Selon ce

25

On ajoute de l'éthylène dans l'étape de polymérisation et on oxyde ensuite le produit obtenu en alcoolate d'aluminium, les alcools étant obtenus par hydrolyse.

30 Les gels d'hydroxyde d'aluminium peuvent également être ceux qui ont été préparés selon les procédés décrits dans les brevets américains US 4 676 928-A et US 6 030 599.

L'alumine hydratée obtenue comme sous-produit de la réaction de Ziegler est notamment décrite dans un bulletin de la société CONOCO du 19 janvier 1971.

35

La dimension des particules d'alumine constituant la source d'alumine peut varier dans de larges limites. Elle est généralement comprise entre 1 et 100 microns.

### Méthodes

Le support peut être avantageusement préparé par l'une des méthodes décrites ci-après.

5 A titre d'exemple, une méthode de préparation d'une silice-alumine faisant partie de l'invention consiste à préparer à partir d'un silicate alcalin hydrosoluble une solution d'acide orthosilicique ( $H_2SiO_4$ ,  $H_2O$ ) décationisée par échange ionique puis à l'ajouter simultanément à un sel cationique d'aluminium en solution par exemple le nitrate et à de l'ammoniaque dans des conditions opératoires contrôlées ; ou encore ajouter la solution d'acide orthosilicique au sel cationique d'aluminium en solution et à coprécipiter la solution obtenue obtenue par de l'ammoniaque dans des conditions opératoires contrôlées conduisant à un produit homogène. Cet hydrogel de silice-alumine est mélangé avec de la poudre ou une suspension d'hydrate d'aluminium. Après filtration et lavage, séchage avec mise en forme puis calcination préférentiellement sous air, en four rotatif, à température élevée et pendant un temps suffisant pour favoriser les interactions entre l'alumine et la silice, généralement au moins 2 heures, un support répondant aux caractéristiques de l'invention est obtenu.

20 Une autre méthode de préparation de silice-alumine selon l'invention consiste à précipiter l'hydrate d'alumine comme ci-avant, à le laver puis à le mélanger avec l'acide orthosilicique aqueux de façon à obtenir une suspension, laquelle est intimement homogénéisée par forte agitation est cisaillement. Une turbine Ultraturrax ou encore une turbine Staro peut être utilisée, ou encore un broyeur colloïdal par exemple, un broyeur colloïdal Staro. La suspension homogène est alors séchée par atomisation comme ci-avant puis calcinée entre 500 et 1200°C pendant au moins 3 heures : un support silice-alumine utilisable dans le procédé selon l'invention est obtenu.

25 Une autre méthode faisant partie de l'invention consiste à préparer comme ci-avant une solution décationisée d'acide orthosilicique puis à l'ajouter simultanément ou consécutivement à un composé d'alumine, par exemple un hydrate d'aluminium en poudre ou en suspension acidulée. Afin d'augmenter le diamètre des pores du support silice-alumine final, au moins un composé basique peut éventuellement être rajouté au milieu réactionnel. Après une homogénéisation poussée de la suspension par agitation, ajustement éventuel par filtration de la teneur en matière sèche puis éventuellement ré-homogénéisation, le produit est séché avec mise en forme simultanément ou consécutivement, puis calciné comme ci-avant.

35 Une autre méthode faisant également partie de l'invention consiste à préparer une suspension ou une dispersion aqueuse d'alumine, par exemple un monohydrate d'aluminium puis à l'ajouter simultanément ou consécutivement à un composé de silice, par exemple un silicate de sodium. Afin d'augmenter le diamètre des pores du support silice-alumine final, au

moins un composé basique peut éventuellement être rajouté au milieu réactionnel. Le support est obtenu par filtration et lavage, éventuellement lavage par une solution ammoniacale pour extraire par échange ionique le sodium résiduel, séchage avec mise en forme simultanément ou consécutivement. Après séchage avec mise en forme puis calcination comme ci-avant, un support répondant aux caractéristiques de l'invention est obtenu. La taille des particules d'alumine utilisée est de préférence comprise entre 1 et 100 microns pour obtenir une bonne homogénéisation du support silice-alumine selon l'invention.

Pour augmenter le diamètre des mésopores du support silice-alumine, il peut être particulièrement avantageux comme nous l'enseigne le brevet américain US 4 066 574 de préparer une suspension ou une dispersion aqueuse d'alumine, par exemple un monohydrate d'aluminium puis de neutraliser par une solution basique, par exemple de l'ammoniaque, puis à l'ajouter simultanément ou consécutivement à un composé de silice par exemple une solution décationisée d'acide orthosilicique. Après une homogénéisation poussée de la suspension par agitation intense, ajustement éventuel par filtration de la teneur en matière sèche puis ré-homogénéisation, le produit est séché avec mise en forme simultanément ou consécutivement, puis calciné comme ci-avant. Cette méthode fait également partie des méthodes utilisées selon l'invention.

Dans l'exposé des méthodes précitées, on emploie homogénéisation pour décrire la remise en solution d'un produit contenant une fraction solide par exemple une suspension, une poudre, un précipité filtré, puis sa dispersion sous agitation intense. L'homogénéisation d'une dispersion est un procédé bien connu de l'homme du métier. La dite-homogénéisation peut être réalisée par tout procédé connu de l'homme de l'art: à titre d'exemple dans un réacteur en batch, un mélangeur en continu, un malaxeur. Un tel mélange peut être réalisé dans un réacteur à écoulement piston et, notamment dans un réacteur statique. On peut citer les réacteurs Lightnin. Une turbine Ultraturrax® ou encore une turbine Staro® peut être utilisée, ou encore un broyeur colloïdal par exemple, un broyeur colloïdal Staro. Les broyeurs colloïdaux commerciaux IKA® peuvent être aussi utilisés.

Dans l'ensemble des méthodes précitées, il peut être éventuellement souhaitable d'ajouter, lors d'une étape quelconque de la préparation, une proportion mineure d'au moins un élément stabilisant choisi dans le groupe formé par la zircone et le titane. L'élément stabilisant est de préférence ajouté sous forme d'un sel soluble.

Le support peut être obtenu par mise en forme de la silice-alumine par toute technique connue de l'homme du métier. La mise en forme peut être réalisée par exemple par extrusion, par pastillage, par la méthode de la coagulation en goutte (oil-drop), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'homme du métier.

La mise en forme peut également être réalisée en présence des différents constituants du catalyseur et extrusion de la pâte minérale obtenue, par pastillage, mise en forme sous forme de billes au drageoir tournant ou au tambour, coagulation en goutte, oil-drop, oil-up, ou tout autre procédé connu d'agglomération d'une poudre contenant de l'alumine et éventuellement d'autres ingrédients choisis parmi ceux mentionnés ci-dessus.

Les catalyseurs utilisés selon l'invention ont la forme de sphères ou d'extrudés. Il est toutefois avantageux que le catalyseur se présente sous forme d'extrudés d'un diamètre compris entre 0,5 et 5 mm et plus particulièrement entre 0,7 et 2,5 mm. Les formes sont cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme cylindrique est utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut être utilisée.

Par ailleurs, ces supports mis en oeuvre selon la présente invention peuvent avoir été traités ainsi qu'il est bien connu de l'homme de l'art par des additifs pour faciliter la mise en forme et/ou améliorer les propriétés mécaniques finales des supports silico-aluminiques. A titre d'exemple d'additifs, on peut citer notamment la cellulose, la carboxyméthyl-cellulose, la carboxy-ethyl-cellulose, du tall-oil, les gommes xanthiques, des agents tensio-actifs, des agents flocculants comme les polyacrylamides, le noir de carbone, les amidons, l'acide stéarique, l'alcool polyacrylique, l'alcool polyvinylique, des biopolymères, le glucose, les polyéthylènes glycols, etc.

Le réglage de la porosité caractéristique des supports de l'invention est opéré partiellement lors de cette étape de mise en forme des particules de supports.

La mise en forme peut être réalisée en utilisant les techniques de mise en forme des catalyseurs, connues de l'homme de l'art, telles que par exemple: extrusion, dragéification, séchage par atomisation ou encore pastillage.

On peut ajouter ou retirer de l'eau pour ajuster la viscosité de la pâte à extruder. Cette étape peut être réalisée à tout stade de l'étape de malaxage.

Pour ajuster la teneur en matière solide de la pâte à extruder afin de la rendre extrudable, on peut également ajouter un composé majoritairement solide et de préférence un oxyde ou un hydrate. On utilisera de manière préférée un hydrate et de manière encore plus préférée un hydrate d'aluminium. La perte au feu de cet hydrate sera supérieure à 15%.

La teneur en acide ajouté au malaxage avant la mise en forme est inférieure à 30%, de préférence comprise entre 0,5 et 20% poids de la masse anhydre en silice et alumine engagée dans la synthèse.

L'extrusion peut être réalisée par n'importe quel outil conventionnel, disponible commercialement. La pâte issue du malaxage est extrudée à travers une filière, par exemple à l'aide d'un piston ou d'une mono-vis ou double vis d'extrusion. Cette étape d'extrusion peut être réalisée par toute méthode connue de l'homme de métier.

Les extrudés de support selon l'invention ont généralement une résistance à l'écrasement d'au moins 70 N/cm et de manière préférée supérieure ou égale à 100 N/cm.

### Calcination du support

Pour obtenir le support de la présente invention, il est préférable de calciner de préférence  
5 en présence d'oxygène moléculaire, par exemple en effectuant un balayage d'air, à une  
température inférieure ou égale à 1100°C. Au moins une calcination peut être effectuée après l'une  
quelconque des étapes de la préparation. Ce traitement par exemple peut être effectué en lit  
traversé, en lit léché ou en atmosphère statique. Par exemple, le four utilisé peut être un four rotatif  
tournant ou être un four vertical à couches traversées radiales. Les conditions de calcination:  
10 température et durée dépendent principalement de la température maximale d'utilisation du  
catalyseur. Les conditions préférées de calcination se situant entre plus d'une heure à 400°C à  
moins d'une heure à 1100°C. La calcination peut être opérée en présence de vapeur d'eau.

### Traitements post-synthèse

15

Des traitements post-synthèse peuvent être effectués, de manière à améliorer les  
propriétés du support, notamment son homogénéité telle que définie précédemment.

Selon l'invention, le support peut ainsi être éventuellement soumis à un traitement  
hydrothermal en atmosphère confinée. On entend par traitement hydrothermal en atmosphère  
20 confinée un traitement par passage à l'autoclave en présence d'eau sous une température  
supérieure à la température ambiante.

Au cours de ce traitement hydrothermal, on peut traiter de différentes manières la silice-  
alumine mise en forme. Ainsi, on peut imprégner la silice alumine d'acide, préalablement à son  
passage à l'autoclave, l'autoclavage de la silice-alumine étant fait soit en phase vapeur, soit en  
25 phase liquide, cette phase vapeur ou liquide de l'autoclave pouvant être acide ou non. Cette  
imprégnation, préalable à l'autoclavage, peut être acide ou non. Cette imprégnation, préalable à  
l'autoclavage peut être effectuée à sec ou par immersion de la silice-alumine dans une solution  
aqueuse acide. Par imprégnation à sec, on entend mise en contact de l'alumine avec un volume de  
solution inférieur ou égal au volume poreux total de l'alumine traitée. De préférence, l'imprégnation  
30 est réalisée à sec.

L'autoclave est de préférence un autoclave à panier rotatif tel que celui défini dans la  
demande de brevet EP-A- 0 387 109.

La température pendant l'autoclavage peut être comprise entre 100 et 250°C pendant une  
période de temps comprise entre 30 minutes et 3 heures.

35

Les métaux nobles du groupe VIII du catalyseur de la présente invention peuvent être présents en  
totalité ou partiellement sous forme métallique et/ou oxyde.

Les sources d'éléments nobles du groupe VIII qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. On utilisera notamment les halogénures, par exemple les chlorures, les nitrates, les acides tels que l'acide chloroplatinique, les oxychlorures tels que l'oxychlorure ammoniacal de ruthénium.

5

Le sel de métal noble est introduit par une des méthodes usuelles utilisées pour déposer le métal (de préférence du platine et/ou le palladium, le platine étant encore préféré) à la surface d'un support. Une des méthodes préférées est l'imprégnation à sec qui consiste en l'introduction du sel de métal dans un volume de solution qui est égal au volume poreux de la masse de catalyseur à imprégner. Avant l'opération de réduction, le catalyseur pourra subir une calcination comme par exemple un traitement sous air sec à 300-750°C (de préférence à 520°C) pendant 0,25-10 heures (de préférence pendant 2 heures).

15

Un catalyseur de prétraitement préféré est à base de platine et/ou de palladium.

Le catalyseur, généralement, ne contient pas d'halogène ajouté, autre que celui qui pourrait être introduit pour l'imprégnation, du métal noble par exemple.

20

Les éléments suivants : bore et/ou silicium et/ou phosphore peuvent être introduits dans le catalyseur à tout niveau de la préparation et selon toute technique connue de l'homme du métier.

25

Une méthode préférée selon l'invention consiste à déposer le ou les éléments dopants choisis, par exemple le couple bore-silicium, sur le précurseur calciné ou non, de préférence calciné. Pour cela on prépare une solution aqueuse d'au moins un sel de bore tel que le baborate d'ammonium ou le pentaborate d'ammonium en milieu alcalin et en présence d'eau oxygénée et on procède à une imprégnation dite à sec, dans laquelle on remplit le volume des pores du précurseur par la solution contenant par exemple le bore. Dans le cas où l'on dépose par exemple également du silicium, on utilisera par exemple une solution d'un composé du silicium de type silicone ou émulsion d'huile silicone.

30

Le dépôt de bore et de silicium peut aussi être réalisé de manière simultanée en utilisant par exemple une solution contenant un sel de bore et un composé du silicium de type silicone.

35

L'élément dopant choisi dans le groupe formé par le silicium, le bore et le phosphore peut être introduit par une ou plusieurs opérations d'imprégnation avec excès de solution sur le précurseur calciné.

Lorsque éventuellement au moins un élément dopant, B et/ou P et/ou Si, est introduit, sa répartition et sa localisation peuvent être déterminées par des techniques telles que la microsonde de



Castaing (profil de répartition des divers éléments), la microscopie électronique par transmission couplée à une analyse X des composants du catalyseurs, ou bien encore par l'établissement d'une cartographie de répartition des éléments présents dans le catalyseur par microsonde électronique. Ces techniques permettent de mettre en évidence la présence de ces éléments exogènes ajoutés après la synthèse de la silice-alumine selon l'invention.

#### Le procédé

Durant l'étape (a), les molécules de la charge à traiter subissent des réactions d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage pour conduire à la formation de produits tels que les gazoles, le kérosène et un résidu dont les propriétés (indice de viscosité) ont été améliorées. La conversion est généralement supérieure à 5%, de manière préférée entre 5 et 90 % mais est généralement d'au moins 20 % ou supérieure à 20 %.

L'étape (a) a pour effet d'augmenter l'indice de viscosité (VI) du résidu d'hydrocraquage c'est à dire d'une fraction ayant un point d'ébullition initial d'au moins 340°C, voire d'au moins 370°C. Plus généralement, on constate que l'augmentation de VI est d'au moins 2 points, les VI étant mesurés sur la charge (résidu) de l'étape (a) déparaffinée au solvant et sur le résidu issu de l'étape (a) également déparaffiné au solvant, en visant une température de point d'écoulement comprise entre - 15 et - 20°C.

On obtient généralement une augmentation de VI d'au moins 5 points, et très souvent de plus de 5 points, voire plus de 10 points.

Il est possible de contrôler l'augmentation de VI notamment à partir de la mesure de la conversion. Il sera ainsi possible d'optimiser la production vers des huiles à haut VI ou vers des rendements huiles plus élevés mais avec des VI moins élevés.

Avant utilisation dans la réaction d'étape de prétraitement, le métal contenu dans le catalyseur doit être réduit. Une des méthodes préférées pour conduire la réduction du métal est le traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 0,1 et 25 MPa. Par exemple, une réduction consiste en un palier à 150°C de 2 heures puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min puis un palier de 2 heures à 450°C ; durant toute cette étape de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 litres hydrogène/ litre catalyseur. Notons également que toute méthode de réduction ex-situ est convenable.

Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée l'étape (a) sont importantes.

La pression est maintenue entre 2 et 25 MPa et de préférence 2 à 20 MPa et avantageusement de 2 à 18 MPa, la vitesse spatiale est comprise entre 0,1 h<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,2 et

$10\text{h}^{-1}$  et avantageusement entre 0,5 et  $5,0\text{h}^{-1}$ . Le taux d'hydrogène est compris entre 100 et 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et préférentiellement entre 150 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

- 5 La température utilisée dans cette étape est comprise entre 200 et  $450^{\circ}\text{C}$ , de manière préférée entre  $250^{\circ}\text{C}$  et  $450^{\circ}\text{C}$ , avantageusement entre 300 et  $450^{\circ}\text{C}$ . De manière encore plus avantageuse, la température est supérieure à  $340^{\circ}\text{C}$ , par exemple comprise entre 340 et  $450^{\circ}\text{C}$ .

- 10 Les deux étapes, hydrotraitement et prétraitement-conversion, peuvent être réalisées sur les deux types de catalyseurs dans au moins deux réacteurs différents, et/ou sur au moins deux lits catalytiques installés dans un même réacteur.

#### Traitement de l'effluent issu de l'étape (a)

- 15 Dans un mode de réalisation préféré, l'effluent issu de l'étape (a) d'étape de prétraitement convertissant peut en totalité être traité dans l'étape (b) de déparaffinage. Dans une variante, il pourra subir une séparation d'une partie au moins (et de préférence d'au moins une majeure partie) de gaz légers qui comprennent l'hydrogène et éventuellement aussi des composés hydrocarbonés à au plus 4 atomes de carbone. L'hydrogène peut être séparé préalablement.
- 20 réalisation (hors variante), avec passage dans l'étape (b) de la totalité de l'effluent de l'étape (a), est économiquement intéressant, puisque une seule unité de distillation est utilisée à la fin du procédé. De plus, à la distillation finale (après déparaffinage catalytique ou traitements ultérieurs) un gasoil grand froid est obtenu.
- 25 Avantageusement dans un autre mode de réalisation, l'effluent issu de l'étape (a) est distillé de façon à séparer les gaz légers et également séparer au moins un résidu contenant les composés à point d'ébullition supérieur à au moins  $340^{\circ}\text{C}$ . Il s'agit de préférence d'une distillation atmosphérique.
- 30 On peut avantageusement distiller pour obtenir plusieurs fractions (essence, kérosène, gazole par exemple), à point d'ébullition d'au plus  $340^{\circ}\text{C}$  et une fraction (appelée résidu) à point d'ébullition initial supérieur à au moins  $340^{\circ}\text{C}$ , de préférence supérieur à  $350^{\circ}\text{C}$  et de manière encore plus préférée d'au moins  $370^{\circ}\text{C}$  ou  $380^{\circ}\text{C}$ .
- 35 Selon une variante préférée de l'invention, cette fraction (résidu) sera ensuite traitée dans l'étape de déparaffinage catalytique, c'est à dire sans subir de distillation sous vide. Mais dans une autre variante, on peut utiliser une distillation sous vide.

Dans un mode de réalisation plus axé sur un objectif de production de distillats moyens, et toujours selon l'invention, il est possible de recycler une partie du résidu issu de l'étape de séparation vers le

réacteur contenant le catalyseur d'étape de prétraitement de manière à le convertir et augmenter la production de distillats moyens.

5 D'une façon générale, on appelle dans ce texte distillats moyens, la (les) fraction(s) à point d'ébullition initial d'au moins 150°C et final allant jusqu'avant le résidu, c'est-à-dire généralement jusqu'à 340°C ou 350°C ou de préférence inférieur à 370°C ou à 380°C.

L'effluent issu de l'étape (a) peut subir, avant ou après distillation, d'autres traitements tels que par exemple une extraction d'une partie au moins des composés aromatiques.

10

#### **Etape (b) : Hydrodéparaffinage catalytique**

Une partie au moins de l'effluent issu de l'étape (a), effluent ayant éventuellement subi les séparations et/ou traitements décrits ci-dessus, est alors soumise à une étape de déparaffinage catalytique en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodéparaffinage comportant une

15 fonction acide, une fonction métallique hydro-déshydrogénante et au moins une matrice.

Notons que les composés bouillant au-dessus d'au moins 340°C sont toujours soumis au déparaffinage catalytique.

20

#### **Le catalyseur**

Le catalyseur utilisé dans l'étape (b) est à base de zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON (théta-1, ISI-1, ZSM-22, KZ-2, NU-10), les zéolithes ZSM-48, ZBM-

25 30, EU-2, EU-11, Ferrierite, EU-1 et EU-13, le catalyseur comporte au moins un élément hydro-déshydrogénant, de préférence choisi parmi les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et au moins une matrice minérale poreuse

On entend par zéolithes de type structural TON entrant dans la composition du catalyseur, les zéolithes ; Theta-1, ISI-1, NU-10, KZ-2 et ZSM-22 décrites dans l'ouvrage "Atlas of Zeolite Structure

30 Types", W.M. Meier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher, 4th Revised edition, 1996, Elsevier ainsi que dans le brevet US 4810357 en ce qui concerne la zéolithe ZSM-22 et dans les brevets EP-65400 et EP-77624 pour la zéolithe NU-10.

La zéolithe EU-2 est décrite dans l'article Journal of Chemical Research, 192, (1985) et le brevet

35 GB 2077709A (correspondant à US-4, 741, 891 ; US-4, 836, 996 ; US-4, 876, 412 ; US-5, 098 685), la zéolithe ZSM-48 est décrite dans l'article Zeolites , 5, 355, (1985), et les brevets EP-A-23089, US-4,397,827, EP-A-15132, EP-A-142317 et US-5,961,591, la zéolithe EU-11 est décrite dans l'article Journal of Catalysis, 85, 135, (1985), et enfin la zéolithe ZBM-30 est décrite dans le brevet EP-A-46504.

De manière préférée les zéolithes NU-10, ZSM-22, Ferrierite et ZBM-30 sont utilisées. De manière encore plus préférée on utilisera la zéolithe ZBM-30 synthétisée selon les méthodes décrites dans le brevet EP-A-46504, de préférence selon le mode opératoire utilisant l'agent structurant triéthylènetétramine ou la zéolithe Ferrierite.

Le rapport Si/Al global des zéolithes entrant dans la composition des catalyseurs selon l'invention ainsi que la composition chimique des échantillons sont déterminés par fluorescence X et absorption atomique.

10

Les rapports Si/Al des zéolithes décrites ci-dessus sont celles obtenues à la synthèse selon les modes opératoires décrits dans les différents documents cités ou bien obtenus après des traitements de désalumination post-synthèse bien connus de l'homme de l'art, tels que et à titre non exhaustif les traitements hydrothermiques suivis ou non d'attaques acides ou bien encore les attaques acides directes par des solutions d'acides minéraux ou organiques.

15

Les zéolithes entrant dans la composition des catalyseurs d'hydrodépaffinage selon l'invention peuvent être calcinées et échangées par au moins un traitement par une solution d'au moins un sel d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium des zéolithes qui une fois calcinée conduit à la forme hydrogène des dites zéolithes.

20

Les zéolithes entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodépaffinage selon l'invention sont au moins en partie, de préférence presque totalement, sous forme acide, c'est-à-dire sous forme hydrogène ( $H^+$ ). Le rapport atomique Na/T est généralement inférieur à 10%, de préférence inférieur à 5% et de manière encore plus préférée inférieur à 1%.

25

D'autre part, le catalyseur objet de l'invention contient au moins un élément hydro-déshydrogénant, de préférence choisi parmi les éléments du groupe VIB et du groupe VIII (c'est-à-dire métal ou composé) de la classification périodique et au moins une matrice minérale poreuse.

30

Dans le cas où l'élément est au moins un métal du groupe VIII, de préférence lorsqu'il s'agit d'au moins un métal noble et avantageusement d'un métal noble choisi dans le groupe formé par le Pt et le Pd, il peut être introduit sur les zéolithes par exemple par imprégnation à sec, par échange ionique ou toute autre méthode connue de l'homme du métier, ou bien il peut être introduit sur la matrice.

35

Selon une première variante, préalablement à leur mise en forme au moins une des zéolithes précédemment décrites est soumise au dépôt d'au moins un métal du groupe VIII, de préférence choisi dans le groupe formé par le platine et le palladium.

Une fois le dépôt de métal réalisé, la zéolithe est mise en forme par toute technique connue de l'homme de l'art. Elle peut en particulier être mélangée à une matrice, généralement amorphe, par exemple à une poudre humide de gel d'alumine. Le mélange est ensuite mise en forme, par  
5 exemple par extrusion au travers d'une filière.

La mise en forme peut être réalisée avec d'autres matrices que l'alumine, telles que par exemple la magnésie, les silice-alumines, les argiles naturelles (kaolin, bentonite, sepiolite, attapulgite), la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de  
10 titane, les phosphates de zirconium, le charbon et leurs mélanges. On préfère utiliser des matrices contenant de l'alumine, sous toutes ses formes connues de l'Homme du métier, et de manière encore plus préférée les alumines, par exemple l'alumine gamma. D'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées.

15 On peut aussi avantageusement utiliser des mélanges d'alumine et de silice, des mélanges d'alumine et de silice-alumine.

Les catalyseurs obtenus par la présente invention sont mis en forme sous la forme de grains de différentes formes et dimensions. Ils sont utilisés en général sous la forme d'extrudés cylindriques  
20 ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée, mais peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudre concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues.

Après l'étape de mise en forme, le produit obtenu est soumis à une étape de séchage puis à une  
25 étape de calcination

Dans le cas où le métal hydrogénant appartient au groupe VIII, et de préférence est le platine et/ou le palladium, il peut également et avantageusement être déposé sur le support après la mise en forme de la zéolithe exempte de métaux, par tout procédé connu de l'homme de l'art et permettant  
30 le dépôt du métal sur le tamis moléculaire. Dans ce cas le support est obtenu d'une manière analogue à celle décrite précédemment.

Dans la suite du texte, pour le catalyseur zéolithique, on désignera par le terme support, le mélange zéolithe (exempte de métaux) plus matrice après mise en forme, séchage et calcination, par exemple tel que précédemment obtenu.

35 Pour déposer le métal sur la zéolithe, on peut utiliser la technique d'échange cationique avec compétition où le compétiteur est de préférence le nitrate d'ammonium, le rapport de compétition étant au moins égal à environ 20 et avantageusement d'environ 30 à 200. Dans le cas du platine ou du palladium, on utilise habituellement un complexe tétramine du platine ou un complexe tétramine

du palladium : ces derniers se déposeront alors pratiquement en totalité sur la zéolithe. Cette technique d'échange cationique peut également être utilisée pour déposer directement le métal sur la poudre de tamis moléculaire, avant son mélange éventuel avec une matrice.

- 5 Le dépôt du métal (ou des métaux) du groupe VIII est suivi en général d'une calcination sous air ou oxygène, usuellement entre 300 et 600°C durant 0,5 à 10 heures, de préférence entre 350°C et 550°C durant 1 à 4 heures. On peut procéder ensuite à une réduction sous hydrogène, généralement à une température comprise entre 300 et 600°C pendant 1 à 10 heures, de préférence on opérera entre 350° et 550°C pendant 2 à 5 heures.

10

- On peut également déposer le platine et/ou le palladium non plus directement sur la zéolithe, mais sur la matrice (par exemple le liant aluminique) du support, avant ou après l'étape de mise en forme, en mettant en œuvre un échange anionique avec de l'acide hexachloroplatinique, de l'acide hexachloropalladique et/ou du chlorure de palladium en présence d'un agent compétiteur, par exemple l'acide chlorhydrique. En général après le dépôt de platine et/ou de palladium, le catalyseur est comme précédemment soumis à une calcination puis réduit sous hydrogène comme indiqué ci-dessus.

15

- La teneur pondérale en zéolithe, choisie dans le groupe formé par les zéolithes citées précédemment, dans le catalyseur d'hydrodéparaffinage est comprise entre 1% et 90%, de préférence entre 5 et 90% et de manière encore plus préférée entre 10 et 85% poids.

20

- La teneur en métal(aux) noble(s) ainsi éventuellement introduit(s), exprimée en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur, est généralement inférieure à 5 %, de préférence inférieure à 3 %, de manière encore plus préférée inférieure à 2% et généralement inférieure à 1 % poids.

25

- Dans le cas où le catalyseur comporte un métal hydrogénant du groupe VIII de préférence un métal noble et avantageusement le Pt et/ou le Pd, le catalyseur est généralement réduit dans le réacteur en présence d'hydrogène et dans des conditions bien connues de l'homme de l'art.

30

- Dans le cas où le métal hydrogénant n'est pas un métal noble, les éléments du groupe VIB et du groupe VIII éventuellement introduits dans le catalyseur selon l'invention peuvent être présents en totalité ou partiellement sous la forme métallique et/ou oxyde et/ou sulfure.

- 35 Parmi les éléments du groupe VIB, le molybdène et le tungstène sont préférés.

Les sources d'élément du groupe VIB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de molybdène et de tungstène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et tungstiques et leurs sels en particulier les sels

d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le tungstate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium et le tungstate d'ammonium

5

Le catalyseur zéolithique peut renfermer un métal non noble du groupe VIII et de préférence le cobalt et le nickel. D'une manière avantageuse on utilise les associations des éléments des groupes VI et VIII non noble suivantes : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, fer-molybdène, fer-tungstène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, les associations préférées sont : nickel-molybdène, nickel-tungstène. Il est également possible d'utiliser des associations de trois métaux par exemple nickel-cobalt-molybdène.

10

Les sources d'élément du groupe VIII qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, on utilisera les nitrates, les sulfates, les phosphates, les halogénures par exemple, chlorures, bromures et fluorures, les carboxylates par exemple acétates et carbonates.

15

Lorsque la fonction hydrogénante est assurée par un métal non noble du groupe VIII ou une association d'un métal non noble du groupe VIII et d'un métal du groupe VIB,

20

- la composition du support constitué d'au moins une matrice et des zéolithes décrites dans l'invention est la même que celle décrite précédemment et,
- la teneur pondérale en au moins un élément choisi parmi les éléments du groupe VIB et du groupe VIII non nobles est comprise entre 0,1 et 60%, de préférence entre 1 et 50% et de manière encore plus préférée entre 2 et 40%.

25

Généralement, afin de terminer la préparation du catalyseur, on laisse reposer le solide humide sous une atmosphère humide à une température comprise entre 10 et 80°C, puis on sèche le solide humide obtenu à une température comprise entre 60 et 150°C, et enfin on calcine le solide obtenu à une température comprise entre 150 et 800°C, généralement entre 250 et 600 °C.

30

Les catalyseurs peuvent éventuellement être soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature.

35

Dans le cas des métaux non nobles, une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer en présence ou sous flux d'un mélange hydrogène/hydrogène sulfuré ou encore sous flux d'hydrogène sulfuré pur, à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé

De façon inattendue, ledit catalyseur zéolithique présente une activité et une sélectivité en déparaaffinage (amélioration du point d'écoulement) plus importante que les formules catalytiques à base de zéolithes (tamis moléculaires) connues dans l'art antérieur.

5

L'utilisation du catalyseur zéolithique dans les conditions décrites ci-dessus permet, notamment, la production de produits à faible point d'écoulement avec de bons rendements, et à haut indice de viscosité dans le cas des fractions les plus lourdes qui sont traitées dans un objectif de production de bases huiles.

10

### Le traitement

Un résidu obtenu à l'issue de l'étape (a) et de la distillation et qui est intéressant à traiter dans cette étape (b) d'hydrodéparaaffinage, possède les caractéristiques suivantes : il présente, un point d'ébullition initial supérieur à 340°C et de préférence supérieur à 370°C, un point d'écoulement d'au moins 15°C, un indice de viscosité de 35 à 165 (avant déparaaffinage), de préférence au moins égal à 110 et de manière encore plus préférée inférieur à 150, une viscosité à 100°C supérieure ou égale à 3 cSt (mm<sup>2</sup>/s), une teneur en composés aromatiques inférieure à 10 % pds, une teneur en azote inférieure à 10 ppm pds, une teneur en soufre inférieure à 50 ppm pds ou mieux à 10 ppm pds.

20

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape catalytique d'hydrodéparaaffinage du procédé de l'invention sont les suivantes :

- 25 - la température de réaction est comprise entre 200 et 500°C, de préférence entre 200 et 470°C, avantageusement entre 250 et 430°C ;
- la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa (10<sup>6</sup> Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 MPa ;
- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 50 et de préférence
- 30 entre environ 0,1 et environ 20 h<sup>-1</sup> et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 10 h<sup>-1</sup>.

Elles sont choisies pour obtenir le point d'écoulement recherché.

Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

35



### L'effluent obtenu

L'effluent en sortie de l'étape (b) d'hydrodéparaffinage, est envoyé dans le train de distillation, qui intègre de préférence une distillation atmosphérique et une distillation sous vide, qui a pour but de  
5 séparer les produits de conversion de point d'ébullition inférieur à 340°C et de préférence inférieur à 370°C, (et incluant notamment ceux formés lors de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique), et de séparer la fraction qui constitue la base huile et dont le point initial d'ébullition est supérieur à au moins 340°C et de préférence supérieur ou égal à 370°C.

10 Par ailleurs, cette section de distillation sous vide permet de séparer les différents grades d'huiles.

De préférence, avant d'être distillé, l'effluent en sortie de l'étape (b) d'hydrodéparaffinage catalytique est, au moins en partie et de préférence, dans sa totalité, envoyé sur un catalyseur d'hydrofinishing (hydrofinition) en présence d'hydrogène de manière à réaliser une hydrogénation  
15 poussée des composés aromatiques qui nuisent à la stabilité des huiles et des distillats. Cependant, l'acidité du catalyseur doit être suffisamment faible pour ne pas conduire à la formation de produit de craquage de point d'ébullition inférieur à 340°C de manière à ne pas dégrader les rendements finaux notamment en huiles.

20 Le catalyseur utilisé dans cette étape d'hydrofinition comporte au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VI de la classification périodique. Les fonctions métalliques fortes : platine et/ou palladium, ou des combinaisons nickel-tungstène, nickel-molybdène seront avantageusement utilisées pour réaliser une hydrogénation poussée des aromatiques.

25 Ces métaux sont déposés et dispersés sur un support de type oxyde amorphe ou cristallin, tel que par exemple, les alumines, les silices, les silice-alumines.

Le catalyseur d'hydrofinition (HDF) peut aussi contenir au moins un élément du groupe VII A de la classification périodique des éléments. De façon préférée ces catalyseurs contiennent du fluor et/ou  
30 du chlore.

Les teneurs pondérales en métaux sont comprises entre 10 et 30 % dans le cas des métaux non-nobles et inférieures à 2 %, de manière préférée comprises entre 0,1 et 1,5 %, et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 1,0 % dans le cas des métaux nobles.

35

La quantité totale d'halogène est comprise entre 0,02 et 30 % poids, avantageusement 0,01 à 15 %, ou encore 0,01 à 10 %, de préférence 0,01 à 5 %.

On pourra citer parmi les catalyseurs utilisables dans cette étape d'hydrofinition, et conduisant à d'excellentes performances, et notamment pour l'obtention d'huiles médicinales, les catalyseurs

contenant au moins un métal noble du groupe VIII (platine et VIII par exemple) et au moins un halogène (chlore et/ou fluor), la combinaison chlore et fluor étant préférée.

5 Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrofinition du procédé de l'invention sont les suivantes :

- la température de réaction est comprise entre 180 et 400°C, de préférence entre 210 et 350°C, avantageusement entre 230 et 320°C ;
- la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa et de préférence entre 1,0 et 20 MPa ;
- 10 - la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 100 et de préférence entre environ 0,1 et environ 30 h<sup>-1</sup>.

15 Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

20 Avantageusement, la température de l'étape d'hydrofinition (HDF) est inférieure à la température de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC). La différence  $T_{HDPC} - T_{HDF}$  est généralement comprise entre 20 et 200, et de préférence entre 30 et 100°C.

L'effluent en sortie d'HDF est alors envoyé dans le train de distillation.

### Les produits

25

Les huiles de bases obtenues selon ce procédé présentent un point d'écoulement inférieur à -10°C, un VI supérieur à 95, de préférence supérieur à 110 et de manière encore plus préférée supérieur à 120, une viscosité d'au moins 3,0 cSt à 100°C, une couleur ASTM inférieure à 1 et une stabilité aux UV telle que l'accroissement de la couleur ASTM est compris entre 0 et 4 et de préférence entre 30 0,5 et 2,5.

35 Le test de stabilité aux UV, adapté des procédés ASTM D925-55 et D1148-55, fournit une méthode rapide pour comparer la stabilité des huiles de lubrification exposées à une source de rayons ultraviolets. La chambre d'essai est constituée d'une enceinte métallique munie d'un plateau tournant qui reçoit les échantillons d'huiles. Une ampoule produisant les mêmes rayons ultraviolets que ceux de la lumière solaire et placée au sommet de la chambre d'essai est dirigée vers le bas sur les échantillons. Parmi les échantillons est incluse une huile standard à caractéristiques U.V connues. La couleur ASTM D1500 des échantillons est déterminée à t=0 puis après 45 h d'exposition à 55°C. Les résultats sont transcrits pour l'échantillon standard et les échantillons de

l'essai comme suit :

- a) couleur initiale ASTM D1500,
- b) couleur finale ASTM D1500,
- c) accroissement de la couleur,
- 5 d) trouble,
- e) précipité.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il est possible d'atteindre des teneurs en aromatiques très basses, inférieures à 2 % poids de préférence à 1 % poids et mieux inférieur à 10 0,05 % poids) et même d'aller jusqu'à la production des huiles blanches de qualité médicinale ayant des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % poids. Ces huiles ont des valeurs d'absorbance UV à 275, 295 et 300 nanomètres respectivement inférieures à 0,8, 0,4 et 0,3 (méthode ASTM D2008) et une couleur Saybolt comprise entre 0 et 30.

15 De façon particulièrement intéressante donc, le procédé selon l'invention permet aussi d'obtenir des huiles blanches médicinales. Les huiles blanches médicinales sont des huiles minérales obtenues par un raffinage poussé du pétrole, leur qualité est soumise à différentes réglementations qui visent à garantir leur innocuité pour des applications pharmaceutiques, elles sont dépourvues de toxicité et se caractérisent par leur densité et leur viscosité. Les huiles blanches médicinales comprennent 20 essentiellement des hydrocarbures saturés, elles sont chimiquement inertes et leur teneur en hydrocarbures aromatiques est faible. Une attention particulière est portée aux composés aromatiques et notamment à 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques (P.A.H. pour l'abréviation anglo-saxonne de polycyclic aromatic hydrocarbons) qui sont toxiques et présents à des concentrations d'une partie par milliard en poids de composés aromatiques dans l'huile blanche. Le 25 contrôle de la teneur totale en aromatiques peut être effectué par la méthode ASTM D 2008, ce test d'adsorption UV à 275, 292 et 300 nanomètres permet de contrôler une absorbance inférieure respectivement à 0,8, 0,4 et 0,3 (c'est à dire que les huiles blanches ont des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % en poids). Ces mesures sont effectuées avec des concentrations de 1g d'huile par litre, dans une cuve de 1 cm. Les huiles blanches commercialisées se 30 différencient par leur viscosité mais aussi par leur brut d'origine qui peut être paraffinique ou naphtéinique, ces deux paramètres vont induire des différences à la fois dans les propriétés physico-chimiques des huiles blanches considérées mais aussi dans leur composition chimique.

Actuellement les coupes huiles, qu'elles proviennent soit de la distillation directe d'un pétrole brut suivi d'une extraction des composés aromatiques par un solvant, ou qu'elles soient issues de 35 procédé d'hydrosolubilisation catalytique ou d'hydrocraquage, contiennent encore des quantités non négligeables de composés aromatiques. Dans le cadre législatif actuel de la majorité des pays industrialisés, les huiles blanches dites médicinales doivent avoir une teneur en aromatiques

inférieure à un seuil imposé par la législation de chacun des pays. L'absence de ces composés aromatiques dans les coupes huiles se traduit par une spécification de couleur Saybolt qui doit être sensiblement d'au moins 30 (+30), une spécification maximale d'adsorption U.V. qui doivent être inférieures à 1,60 à 275 nm sur un produit pur en cuve de 1 centimètre et une spécification maximale d'absorption des produits d'extraction par du DMSO qui doit être inférieure à 0,1 pour le marché américain (Food and Drug Administration, norme n° 1211145). Ce dernier test consiste à extraire spécifiquement des hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'aide d'un solvant polaire, souvent le DMSO, et à contrôler leur teneur dans l'extrait par une mesure d'absorption UV dans le domaine 260-350 nm.

10

L'invention sera illustrée avec les figures 1 à 3, représentant des modes de réalisations différents pour le traitement d'une charge, par exemple, une fraction 380°C+ issue d'une étape d'hydrocraquage et ainsi appelé résidu d'hydrocraquage.

15 Figure 1

Sur la figure 1, la charge entre par la conduite (1) dans une zone d'hydrotraitement (2) (qui peut être composée de un ou plusieurs réacteurs, et comprendre un ou plusieurs lits catalytiques d'un ou plusieurs catalyseurs) dans laquelle entre de l'hydrogène (par exemple par la conduite (3)) et où est réalisée l'étape d'hydrotraitement.

20

La charge hydrotraitée est transférée par la conduite (4) dans la zone d'étape de prétraitement (7) (qui peut être composée de un ou plusieurs réacteurs, et comprendre un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) où est réalisée, en présence d'hydrogène, l'étape (a) d'étape de prétraitement. De l'hydrogène peut être amené par la conduite (8).

25

Sur cette figure, avant d'être introduite dans la zone (7), la charge à hydroisomériser est débarrassée d'une grande partie de son ammoniac et de l'hydrogène sulfuré  $H_2S$  dans le ballon (5), via la conduite (6), dans le cas où la charge qui entre par la conduite 1 contient du soufre et de l'azote.

30

L'effluent issu de la zone (7) est envoyé par une conduite (9) dans un ballon (10) pour séparation de l'hydrogène qui est extrait par une conduite (11), l'effluent est ensuite distillé à pression atmosphérique dans la colonne (12) d'où est extraite en tête par la conduite (13) une fraction légère contenant les composés à au plus 4 atomes de carbone et ceux bouillant en dessous.

35

Il est obtenu également au moins une fraction essence (14) et au moins une fraction distillat moyen (kérosène(15) et gazole (16) par exemple).

Il est obtenu en fond de colonne une fraction contenant les composés à point d'ébullition supérieur à au moins 340°C. Cette fraction est évacuée par la conduite (17) vers la zone (18) de déparaffinage catalytique.

5

La zone (18) de déparaffinage catalytique (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) reçoit également de l'hydrogène par une conduite (19) pour réaliser l'étape (b) du procédé.

L'effluent obtenu sortant par la conduite (20) est séparé dans un train de distillation comportant outre le ballon (21) pour séparer l'hydrogène par une conduite (22), une colonne de distillation atmosphérique (23) et une colonne sous vide (24) qui traite le résidu de distillation atmosphérique transféré par la conduite (25), résidu à point d'ébullition initial supérieur à 340°C.

Il est obtenu comme produits à l'issue des distillations, une fraction huile (conduite 26) et des fractions bouillant plus bas, comme le gasoil (conduite 27), kérosène (conduite 28), essence (conduite 29) ; les gaz légers s'éliminant par la conduite (30) de la colonne atmosphérique et par la conduite (31) de par la colonne de distillation sous vide.

L'effluent sortant par la conduite (20) peut aussi être avantageusement envoyé dans une zone d'hydrofinition (non représentée) (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) avant d'être injecté dans le train de séparation. De l'hydrogène peut être ajouté si besoin dans cette zone. L'effluent sortant est alors transféré dans le ballon (21) et le train de distillation décrit.

Pour ne pas alourdir la figure, le recyclage hydrogène n'a pas été représenté, que ce soit au niveau du ballon (10) vers l'hydrotraitement et/ou l'étape de prétraitement, et/ou au niveau du ballon (21) vers le déparaffinage et/ou l'hydrofinition.

### **Figure 2**

30

On reconnaîtra les références de la figure 1 ici reprise. Dans ce mode de réalisation, la totalité de l'effluent issu de la zone (7) d'étape de prétraitement-conversion (étape a) passe directement par la conduite (9) dans la zone (18) de déparaffinage catalytique (étape b).

### **Figure 3**

35

De la même façon que précédemment, les références de la figure 1 ont été conservées. Dans ce mode de réalisation, l'effluent issu de la zone (7) d'étape de prétraitement-conversion (étape a) subit dans le ballon (32) une séparation d'une partie au moins des gaz légers (hydrogène et

composés hydrocarbonés à au plus 4 atomes de carbone) par exemple par flash. Les gaz séparés sont extraits par la conduite (33) et l'effluent résiduel est envoyé par la conduite (34) dans la zone (18) de déparaffinage catalytique.

- 5 On notera que sur les figures 1, 2 et 3 une séparation a été prévue sur l'effluent issu de la zone (18) de déparaffinage catalytique. Cette séparation peut ne pas être mise en œuvre lorsque ledit effluent est traité ultérieurement dans une zone d'hydrofinition, la séparation ayant alors lieu bien après ledit traitement.

Il s'agit ici de la séparation réalisée dans les ballons ou colonnes 21, 23, 24.

10

### Exemple 1 : Préparation des catalyseurs C1, C2 et C3 conformes à l'invention

- 15 Les catalyseurs C1 et C3 sont des catalyseurs de prétraitement selon l'invention. Le catalyseur C2 est un catalyseur zéolithique de déparaffinage.

Le catalyseur C1 est préparé à partir d'une silice-alumine (SA1) conforme à l'invention. La poudre d'hydroxyde d'aluminium a été préparée selon le procédé décrit dans le brevet WO 00/01617.

20 Cette poudre est mélangée à un sol de silice préparé par échange sur résine décationisante, puis filtré. La composition du support mixte en produit anhydre est, à ce stade, de 60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -40%  $\text{SiO}_2$ . La mise en forme est réalisée en présence de 15 % acide nitrique par rapport au produit anhydre. Le malaxage se fait sur un malaxeur bras en Z. L'extrusion est réalisée par passage de la pâte au travers d'une filière munie d'orifices de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés à

25 150°C, puis calcinés à 550°C, puis calcinés à 750°C en présence de vapeur d'eau.

Les caractéristiques du support SA-1 sont les suivantes :

La composition du support est 60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -40%  $\text{SiO}_2$ .

La surface BET est de 248  $\text{m}^2/\text{g}$ .

- 30 Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,46  $\text{ml/g}$

Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 69 Å.

Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est de 0,9.

- Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est de 0,0225  $\text{ml/g}$ .
- 35

Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å est de 0,031  $\text{ml/g}$ ,

Le rapport entre la surface adsorption et la surface BET est de 0,83.

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å est de 0,012 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å est de 0.0106 ml/g,

- 5 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å est de 0.066 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å est de 0.001 ml/g,

- 10 Le diagramme de diffraction X contient au moins les raies principales caractéristiques gamma et il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2 Å.

La teneur en sodium atomique est de 200 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 800 ppm.

Les spectres RMN MAS du solide de  $^{27}\text{Al}$  des catalyseurs montrent deux massifs de pics distincts.

- 15 Un premier type d'aluminium dont le maximum résonne vers 10 ppm s'étend entre -100 et 20 ppm. La position du maximum suggère que ces espèces sont essentiellement de type  $\text{Al}_{\text{VI}}$  (octaédrique). Un deuxième type d'aluminium minoritaire dont le maximum résonne vers 60 ppm s'étend entre 20 et 100 ppm. Ce massif peut être décomposé en au moins deux espèces. L'espèce prédominante de ce massif correspondrait aux atomes d' $\text{Al}_{\text{IV}}$  (tétraédrique). La proportion des  $\text{Al}_{\text{VI}}$  octaédriques est de 70%.
- 20

Le catalyseur contient deux zones silico-aluminiques, les dites zones ayant des rapports Si/Al inférieurs ou supérieurs au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X. L'une des zones a un rapport Si/Al déterminé par MET de 0,25 et l'autre zone a un rapport Si/Al déterminé par MET de 5,8.

25

Le catalyseur C1 est obtenu après imprégnation du métal noble sur le support SA-1. Le sel de platine  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  est dissous dans un volume de solution correspondant au volume poreux total à imprégner. Le solide est ensuite calciné pendant 2 heures sous air à 500°C. La teneur en platine est de 0,45 % poids. Mesurée sur le catalyseur, la surface BET est égale à 243 m<sup>2</sup>/g. La dispersion du platine mesurée par titrage  $\text{H}_2/\text{O}_2$  est de 72 %.

30

Le catalyseur C3 est préparé à partir d'une silice-alumine conforme à l'invention (SA-3), dont la préparation et mise en forme sont décrites ci-après.

- 35 On prépare un hydrate d'alumine selon les enseignements du brevet US 3 124 418. Après filtration, le précipité fraîchement préparé est mélangé avec une solution d'acide silicique préparé par échange sur résine décationisante. Les proportions des deux solutions sont ajustées de telle manière à atteindre une composition de 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 30 %  $\text{SiO}_2$  sur le support final. Ce mélange est rapidement homogénéisé dans un broyeur colloïdal commercial en présence d'acide nitrique de

telle façon que la teneur en acide nitrique de la suspension en sortie de broyeur est de 8% rapporté au solide mixte silice-alumine. Puis, la suspension est séchée classiquement dans un atomiseur de manière conventionnelle de 300°C à 60°C. La poudre ainsi préparée est mise en forme dans un bras en Z en présence de 8% d'acide nitrique par rapport au produit anhydre. L'extrusion est

5 réalisée par passage de la pâte au travers d'une filière munie d'orifices de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés à 150°C, puis calcinés à 550°C, puis calcinés à 750°C en présence de vapeur d'eau.

Les caractéristiques du support SA-3 sont les suivantes :

- 10 La composition du support en silice-alumine est 69,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 30,5%  $\text{SiO}_2$ .  
La surface BET est de 250  $\text{m}^2/\text{g}$ .  
Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,45 ml/g.  
Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 70 Å.  
Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$
- 15 Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est de 0,9.  
Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est de 0,021 ml/g.  
Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å est de 0,035 ml/g,
- 20 Le rapport entre la surface adsorption et la surface BET est de 0,82.  
Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å est de 0,015 ml/g,  
Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å est de 0,01 ml/g,
- 25 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å est 0,007 ml/g,  
Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å est de 0,001 ml/g,  
Le diagramme de diffraction X contient les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et
- 30 notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å .  
La teneur en sodium atomique est de 250 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 2000 ppm.  
Les spectres RMN MAS du solide de  $^{27}\text{Al}$  des catalyseurs montrent deux massifs de pics distincts.
- 35 Un premier type d'aluminium dont le maximum résonne vers 10 ppm s'étend entre -100 et 20 ppm. La position du maximum suggère que ces espèces sont essentiellement de type  $\text{Al}_{\text{VI}}$  (octaédrique).  
Un deuxième type d'aluminium minoritaire dont le maximum résonne vers 60 ppm s'étend entre 20 et 100 ppm. Ce massif peut être décomposé en au moins deux espèces. L'espèce prédominante de ce massif correspondraient aux atomes d' $\text{Al}_{\text{IV}}$  (tétraédrique). La proportion des  $\text{Al}_{\text{VI}}$  octaédriques



est de 69%.

Le catalyseur contient une seule zone silico-aluminique avec un rapport Si/Al déterminé par microsonde en MET de 0,37.

- 5 Le catalyseur C3 est obtenu après imprégnation du métal noble sur le support SA-3 précédemment obtenu et décrit. Le sel de platine  $H_2PtCl_6$  est dissous dans un volume de solution correspondant au volume poreux total à imprégner. Le solide est ensuite calciné pendant 2 heures sous air à 500°C. La teneur en platine est de 0,49 % poids. Mesurée sur le catalyseur, la surface BET est égale à 244 m<sup>2</sup>/g. La dispersion du platine mesurée par titrage  $H_2/O_2$  est de 82 %.

10

Le catalyseur d'hydrodéparaffinage C2 comporte une zéolithe Ferrierite. Ce catalyseur est obtenu selon le mode opératoire décrit ci-après.

15

La zéolithe Ferrierite est soumise à un échange ionique dans une solution de  $NH_4NO_3$  10N, à environ 100°C pendant 4 heures.

20

La zéolithe Ferrierite ainsi obtenue présente un rapport Si/Al=10,4 et un rapport Na/Al=0,002.

Puis, 75 grammes de zéolithe Ferrierite sous forme de poudre sont mélangés avec 25 grammes d'un gel d'alumine de type SB3 (fourni par la société Condéa) préalablement peptisé avec une solution aqueuse contenant d'acide nitrique à 68% poids et malaxé durant 15 minutes. La pâte (gel d'alumine + zéolithe) malaxée est alors extrudée au travers d'une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont calcinés à 500°C durant 2 heures sous air. La teneur pondérale en zéolithe Ferrierite dans les extrudés de support est de 75%.

25

Ensuite, les extrudés de support sont soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse du sel de platine  $Pt(NH_3)_4^{2+}, 2OH^-$ , puis calcinés sous air sec à 550°C. La teneur pondérale en platine du catalyseur C2 ainsi obtenu est de 0,51%.

30

## **Exemple 2 : Evaluation des catalyseurs C1 et C3 en étape de prétraitement d'un distillat sous-vide hydroraffiné suivi d'une séparation**

35

Les catalyseurs C1 et C3 dont la préparation est décrite dans l'exemple 1 sont utilisés afin de prétraiter une charge qui est un gazole sous vide (VGO) préalablement hydroraffiné dans le but d'obtenir des bases huiles. Afin de pouvoir directement utiliser les catalyseurs d'étape de prétraitement, la charge a donc été préalablement hydroraffinée et les principales caractéristiques de la charge obtenues sont reportées dans le tableau 1 ci-après :

Tableau 1 : Caractéristiques de la charge

Teneur en Soufre (ppm poids)	3
Teneur en Azote (ppm poids)	1
point initial	335°C
point 10%	397°C
point 50%	459°C
point 90%	537°C
point final	600°C
point d'écoulement	+ 42°C
VI après déparaffinage au solvant	105
Méthylisobutylcétone (MIBC)	
(-20°C)	

Cette charge a été utilisée pour évaluer les catalyseurs C1 et C3 (étape (a)) et préparer la charge qui sera ensuite hydrodéparaffinée catalytiquement dans l'exemple 3.

- 5 L'unité de test catalytique comprend un réacteur en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel sont introduits 80 ml de catalyseur C1 ou C3. Ce catalyseur est alors soumis à une atmosphère d'hydrogène pur à une pression de 12 MPa afin d'assurer la réduction de l'oxyde de platine en platine métallique puis la charge est enfin injectée. La pression totale est de 12 MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la
- 10 vitesse volumique horaire est de  $1,1 \text{ h}^{-1}$  et la température de réaction de 330°C dans le cas du catalyseur C1 et de 325°C dans la cas du catalyseur C3. Après réaction, les effluents sont fractionnés en produits légers (essence PI-150°C), distillats moyens (150-380°C) et résidu (380+°C).
- 15 Les conversions nettes de la charge en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 380°C ainsi obtenues dans ces conditions ainsi que le VI de la fraction 380°C+ (mesuré après déparaffinage au solvant à -20°C, par la méthylisobutylcétone (MIBC)) et le point d'écoulement de la fraction 380°C+ non déparaffinée sont fournis dans le tableau 2.

**Tableau 2**

	1	2	3
	Charge = Résidu d'hydrocraquage	Etape (a) (Étape de prétraitement sur catalyseur C1)	Etape (a) (Étape de prétraitement sur catalyseur C3)
Température de réaction °C	/	330	325
Ptotale (bars)	/	120	120
Conversion en 380°C-(% poids)	/	32	28
Soufre (ppm poids)	3	/	/
Azote (ppm poids)	1	/	/
<b>Fraction 380°C+</b>			
Point d'écoulement (°C)	+42	+34	+36
<b>Fraction 380°C+ après déparaffinage au solvant (MIBC)</b>	<b>Fraction 380°C+ du résidu d'hydrocraquage déparaffiné au solvant</b>	<b>Fraction 380°C+ hydroisomérisée et déparaffinée au solvant</b>	<b>Fraction 380°C+ hydroisomérisée et déparaffinée au solvant</b>
VI	105	129	126
Point d'écoulement (°C)	-20	-20	-20

5 Ces résultats montrent que pour des taux de conversion de l'ordre de 30% il est possible d'augmenter le VI de la fraction 380°C+ (obtenu après déparaffinage au solvant (-20°C) par la méthylisobutylcétone (MIBC). Le gain de VI est dans le cas du catalyseur C1 de 24 points et dans le cas du catalyseur C3 de 21 points. En revanche, le point d'écoulement de la fraction 380°C+, telle que obtenue à l'issue de l'étape de prétraitement sur catalyseur C1 ou C3 n'a que faiblement diminué.

10

La fraction 250-380°C qui correspond à une coupe gazole et qui résulte de l'étape de prétraitement convertissant, sur C1, du résidu d'hydrocraquage présente un point d'écoulement de -18°C et un indice de cétane de 60, ce qui en fait un excellent gazole. Dans le cas du catalyseur de prétraitement C3, cette coupe présente un point d'écoulement de -15°C et un indice de cétane de 60.

15

**Exemple 3 : Hydrodéparaffinage catalytique sur le catalyseur C2, des charges prétraitées sur les catalyseurs C1 et C3 et préparées dans l'exemple 2, suivi d'une séparation et d'une étape d'hydrofinition**

20

Les résidus (fraction 380°C+) prétraités sur les catalyseurs C1 ou C3 et préparé dans l'exemple 2 sont alors déparaffinés et hydrofinis, séparément, dans une unité comportant deux réacteurs à lit fixe à circulation ascendante de la charge ("up-flow"),

Dans le premier réacteur on introduit 80 ml du catalyseur C2 d'hydrodéparaffinage préparé dans l'exemple 1 et dans le second réacteur on introduit un catalyseur d'hydrofinition contenant 1 % poids de Pt, 1 % poids F et 1 % poids de Cl sur alumine.

5

Les catalyseurs sont alors soumis à une atmosphère d'hydrogène pur à une pression de 12 MPa afin d'assurer la réduction de l'oxyde de platine en platine métallique puis les charges prétraitées (fraction 380°C+ produites dans l'exemple 2) sont injectées. Deux tests distincts ont été réalisés afin des les hydrodéparaffiner et de les hydrofinir.

10

Pour chacun de ces tests, la pression totale est de 12 MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire dans le premier réacteur contenant C2 est de 1,1 h<sup>-1</sup> et dans le second réacteur, contenant le catalyseur d'hydrofinition la pression totale est la même aux pertes de charge près, la totalité de l'effluent issu du premier réacteur circule à une vitesse spatiale de 0,5 h<sup>-1</sup>. Les températures des catalyseurs d'hydrodéparaffinage et d'hydrofinition sont fournies dans le tableau 3.

15

Après réaction, les effluents sont fractionnés en produits légers (essence Pl-150°C), distillats moyens (150-380°C) et résidu (380°C+).

20

L'effluent est récupéré puis distillé sous vide. Les rendements en fraction huile (fraction 380°C+) ainsi que les caractéristiques du résidu 380°C+ sont reportées dans le tableau 3 pour la charge, pour la fraction 380°C+ issue de l'étape de prétraitement convertissant et pour la fraction 380°C+ issue de l'étape de déparaffinage catalytique et d'hydrofinition.

Tableau 3

	1	2
	Etape (b) (hydrodépaffinage sur C2 + hydrofinition catalytiques) de la fraction 380°C+ issue du prétraitement sur le catalyseur C1	Etape (b) (hydrodépaffinage sur C2 + hydrofinition catalytiques) de la fraction 380°C+ issue du prétraitement sur le catalyseur C3
Catalyseurs	C2      Hydrofinition	C2      Hydrofinition
Température de réaction °C	310      220	305      220
Ptotale (bars)	120      120	120      120
Conversion en 380°C-(% poids)	/	/
<b>Fraction 380°C+</b>		
Point d'écoulement (°C)	-24	-20
<b>Fraction 380°C+ après traitement</b>	<b>Fraction 380°C+ hydroisomérisée, déparaffinée et hydrofinie catalytiquement</b>	<b>Fraction 380°C+ hydroisomérisée, déparaffinée et hydrofinie catalytiquement</b>
VI	128	124
Point d'écoulement (°C)	-24	-20
Couleur Saybolt	+30	+30
Absorption UV (D2008)		
260-280 nm	0,0005	0,0004
280-290 nm	0,0004	0,0005
290-300 nm	0,0003	0,0004
300-360 nm	0,0002	0,0002
360-400 nm	<0,0001	<0,0001
300-330 nm	0,0002	0,0003
330-350nm	<0,0001	<0,0001

- Cet exemple met en évidence que la combinaison d'une étape de prétraitement convertissant étape
- 5 a) et d'une étape de déparaffinage catalytique suivie d'une hydrofinition (étape b), conduit à des produits de qualité élevée. En particulier il montre que l'étape (a), sur les catalyseurs selon l'invention (C1 et C3) permet d'augmenter l'indice de viscosité de la fraction huile (380°C+) de respectivement de 24 et 21 points sans en revanche abaisser suffisamment le point d'écoulement (cf. tableau 2, colonnes 2 et 3). Cet abaissement est réalisé durant l'étape (b) sur le catalyseur de
- 10 déparaffinage catalytique qui permet d'atteindre un point d'écoulement de -24°C et -20°C respectivement obtenus sur les fractions issues des étapes de prétraitement sur C1 et C3. Les gains de VI sur la fraction 380°C+ obtenus après les étapes (a) et (b) sont respectivement de 23 points si l'étape de prétraitement (a) a été réalisée sur le catalyseur C1 et de 19 points si elle a été réalisée sur le catalyseur C3. Par ailleurs, le catalyseur d'hydrofinition permet d'atteindre dans les
- 15 cas une couleur Saybolt de +30 et des absorption UV (D2008) qui confèrent au produit la qualité d'huile médicinale (cf. tableau 3, colonnes 1 et 2).

- 5 Ce procédé apparaît également comme un procédé très flexible et permettant d'atteindre une large gamme de rendements et de qualités d'huiles et de gazoles du fait de la possibilité de moduler l'indice de viscosité (ou la conversion) sur le catalyseur de l'étape (a) d'étape de prétraitement-conversion et à la fois la présence ou non d'une distillation après l'étape (a).
- Ainsi l'étape (a) a permis d'amener le VI à un niveau élevé et ainsi de compenser en partie la perte de VI produite lors de l'étape de déparaffinage catalytique.

## REVENDECATIONS

5 1. Procédé pour la production d'huiles à partir d'une charge hydrocarbonée ayant une teneur en soufre inférieure à 1000 ppm poids, une teneur en azote inférieure à 200 ppm poids, une teneur en métaux inférieure à 50 ppm poids, ledit procédé comportant les étapes successives suivantes :

(a) prétraitement convertissant de la charge, ladite étape se déroulant à une température de 200-500 °C, sous une pression de 5 - 25 MPa, avec une vitesse spatiale de 0,1 - 5h<sup>-1</sup>, en présence  
10 d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur bifonctionnel contenant au moins un métal noble du groupe VIII déposé sur un support non zéolitique à base de silice-alumine ayant une teneur massique en silice (SiO<sub>2</sub>) supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids, ledit catalyseur présentant les caractéristiques suivantes :

- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
- 15 - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m<sup>2</sup>/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre  
20 supérieurs à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- 25 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,01 ml/g.
- un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines alpha, rho, chi, eta, gamma, kappa, theta et delta.

30 (b) déparaffinage catalytique d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a), réalisé à une température de 200 - 500°C, sous une pression de 1-25 MPa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50h<sup>-1</sup>, en présence de 50-2000 litre d'hydrogène / litre d'effluent entrant dans l'étape b et en présence d'un catalyseur comprenant au moins un élément hydro-  
35 déshydrogénant et au moins un tamis moléculaire.

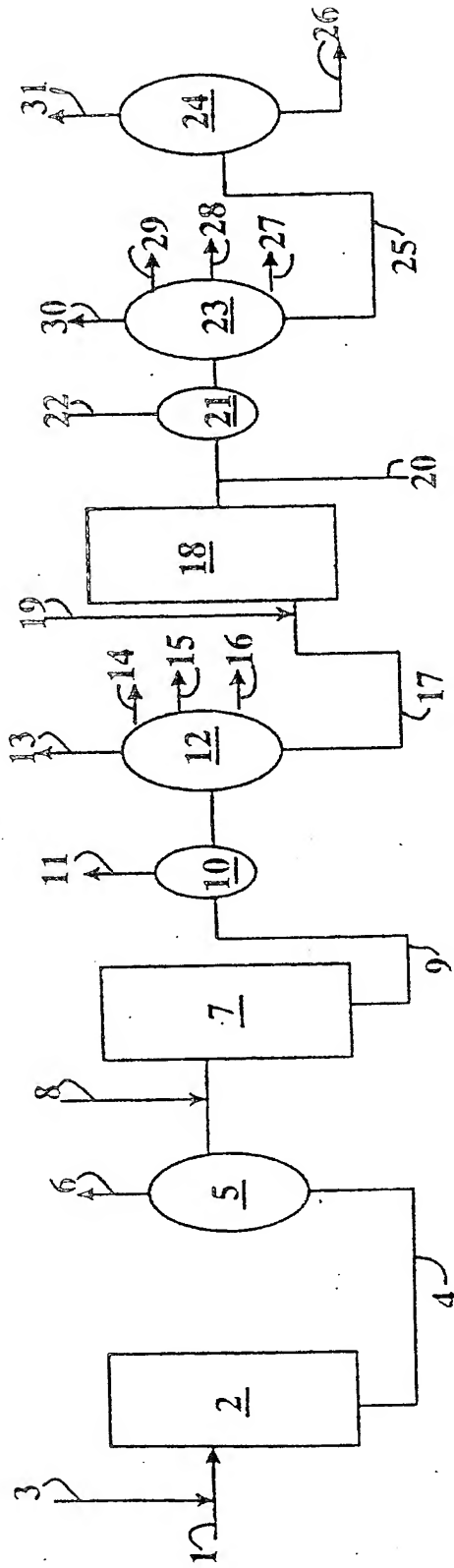
2. Procédé selon la revendication 1 utilisant un catalyseur dans lequel la proportion des  $Al_{VI}$  octaédriques déterminée par l'analyse des spectres RMN MAS du solide de  $^{27}Al$  est supérieure à 50%.
- 5 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le métal noble du catalyseur de prétraitement est le platine et/ou le palladium.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la totalité de l'effluent de l'étape (a) de prétraitement convertissant est traité dans l'étape (b) de déparaffinage.
- 10 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'effluent issu de l'étape (a) est distillé de façon à séparer les gaz légers et au moins un résidu contenant les composés à point d'ébullition supérieur à au moins 340°C, ledit résidu étant soumis à l'étape (b).
- 15 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'effluent issu de l'étape (b) est distillé de façon à séparer une huile contenant les composés à point d'ébullition supérieur à au moins 340°C.
- 20 7. Procédé selon la revendication 6 comportant une distillation atmosphérique suivie d'une distillation sous vide du résidu atmosphérique.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge soumise à l'étape (a) a subi préalablement un hydrotraitement puis éventuellement une séparation de l'eau, de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré.
- 25 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur de l'étape (b) est à base de zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON (théta-1, ISI-1, ZSM-22, KZ-2, NU-10), les zéolithes ZSM-48, ZBM-30, EU-2, EU-11, Ferrierite, EU-1 et EU-13.
- 30 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'effluent issu de l'étape (b) est soumis à une étape d'hydrofinition avant d'être distillé.
- 35 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge hydrocarbonée traitée contient au moins 20 % volume de composés bouillant au-dessus de 340°C.
- 40 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge hydrocarbonée traitée est choisie dans le groupe formé par les distillats sous vide issus de la distillation directe du brut, les distillats sous vide issus d'unités de conversion, les distillats sous vide provenant d'unités d'extraction d'aromatiques, les distillats sous vide provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de résidus atmosphériques et/ou de résidus sous vide, les huiles désasphaltées, les résidus d'hydrocraquage, les distillats sous vide ayant subi une étape



d'hydrosolubilisation, les bases pour huiles lubrifiantes, les polyalpha-oléfinés à haut point d'écoulement ou tout mélange des dites charges.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes utilisant pour le catalyseur de prétraitement un support non zéolithique à base de silice-alumine ayant les caractéristiques suivantes :
- une teneur massique en silice ( $\text{SiO}_2$ ) supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice ( $\text{SiO}_2$ ),
  - un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
  - 10 - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
  - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
  - une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550  $\text{m}^2/\text{g}$  ,
  - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
  - 15 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
  - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å inférieur à 0,1 ml/g,
  - 20 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,01 ml/g.
  - un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines rho, chi, eta, gamma, kappa, theta et delta.
- 25
14. Procédé selon la revendication 13 utilisant un support de catalyseur tel qu'il comprend au moins deux zones silico-aluminiques ayant des rapports Si/Al inférieurs ou supérieurs au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X.
- 30
15. Procédé selon la revendication 13 utilisant un support de catalyseur tel qu'il comprend une seule zone silico-aluminique ayant un rapport Si/Al égal au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X et inférieur à 2,3.

FIG.1



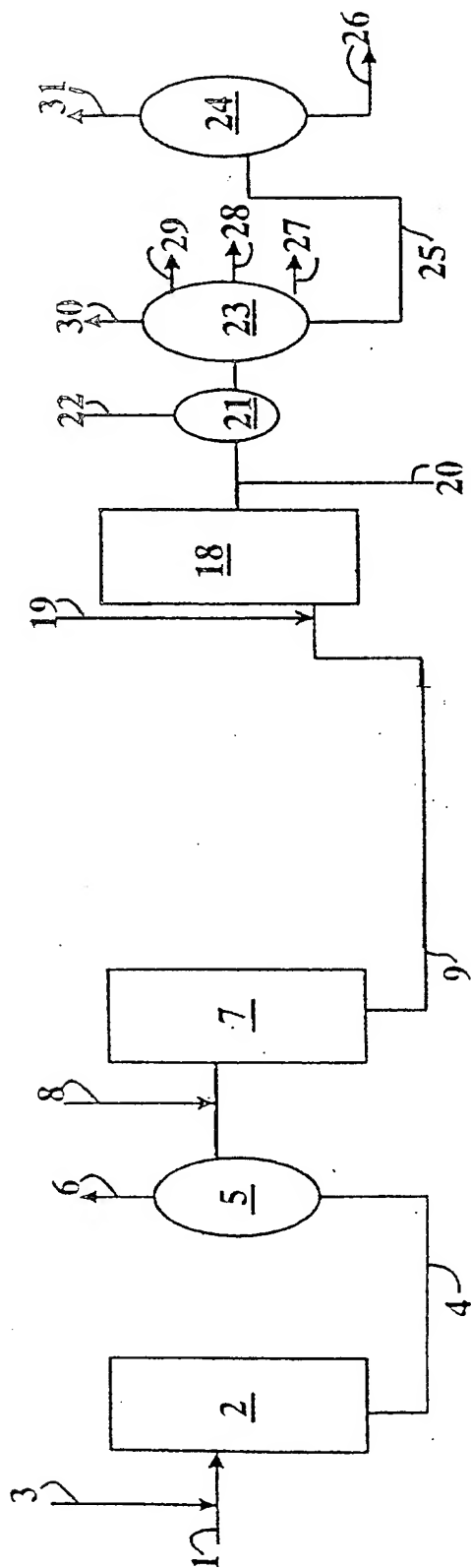
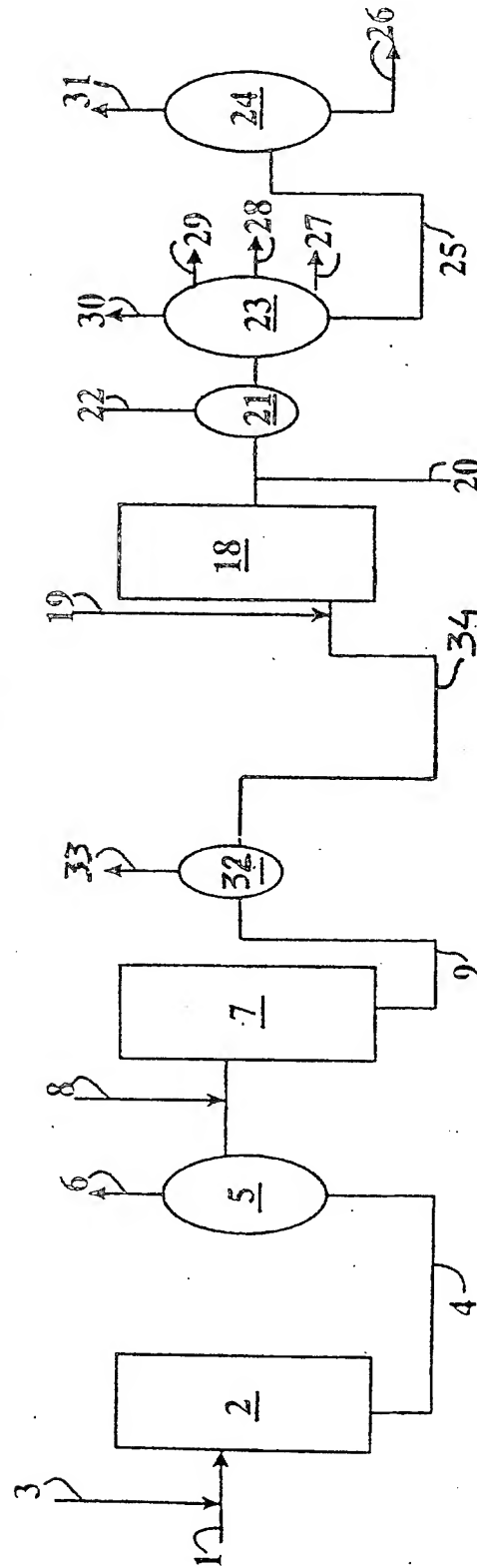


FIG. 2

FIG.3





## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 G W / 270E01

V s références pour ce dossier (facultatif)		CGB/MBG
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0213638
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE FLEXIBLE DE PRODUCTION DE BASES HUILES ET DE DISTILLATS MOYENS AVEC UNE ÉTAPE DE PRETRAITEMENT CONVERTISSANT SUIVIE D'UN DEPARAFFINAGE CATALYTIQUE		
LE(S) DEMANDEUR(S) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		BENAZZI
Prénoms		Eric
Adresse	Rue	44 rue Le Val Sablons
	Code postal et ville	71840 Chatou
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		EUZEN
Prénoms		Patrick
Adresse	Rue	40 bis, avenue de Suffren
	Code postal et ville	75015 Paris
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)  Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

